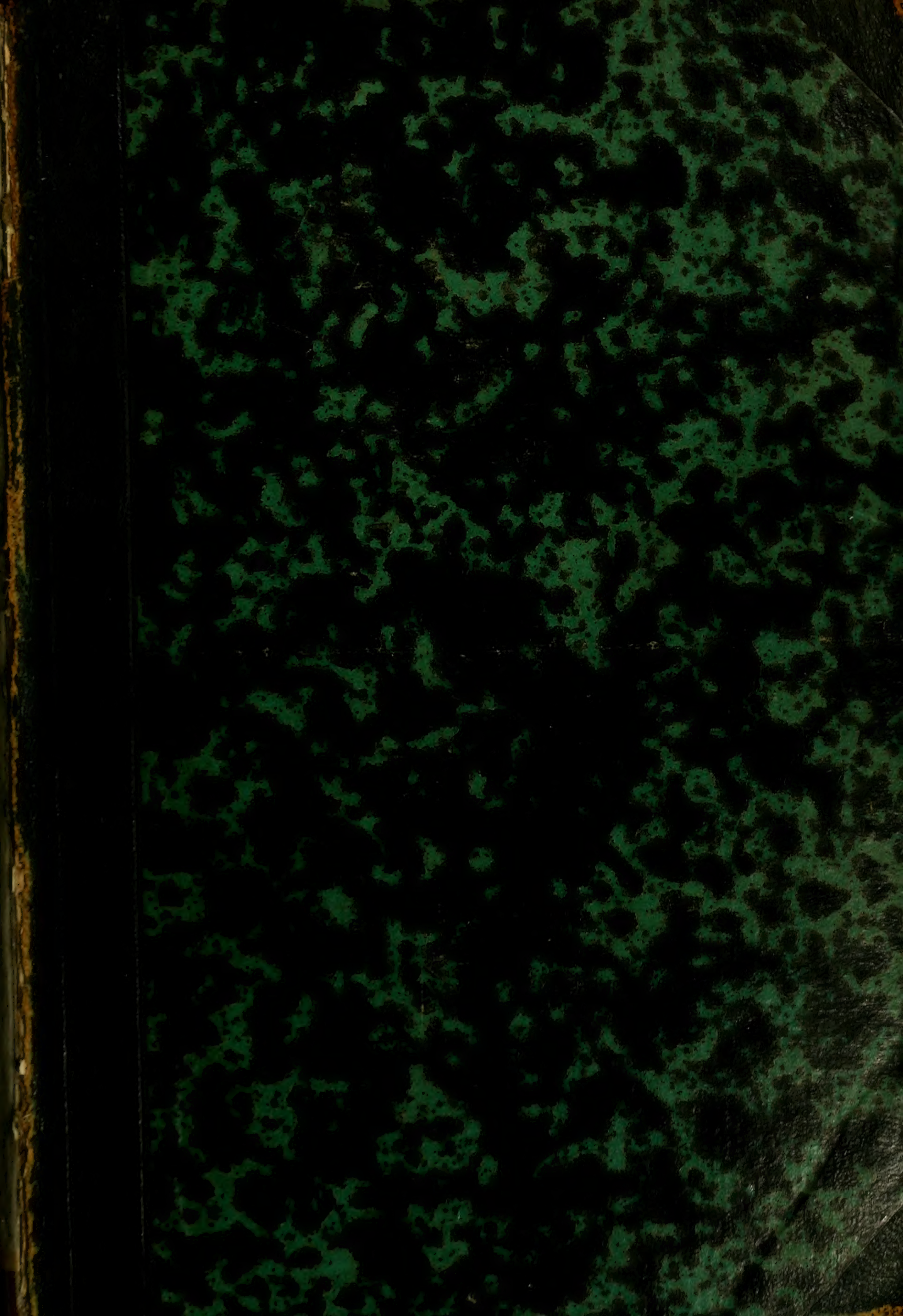
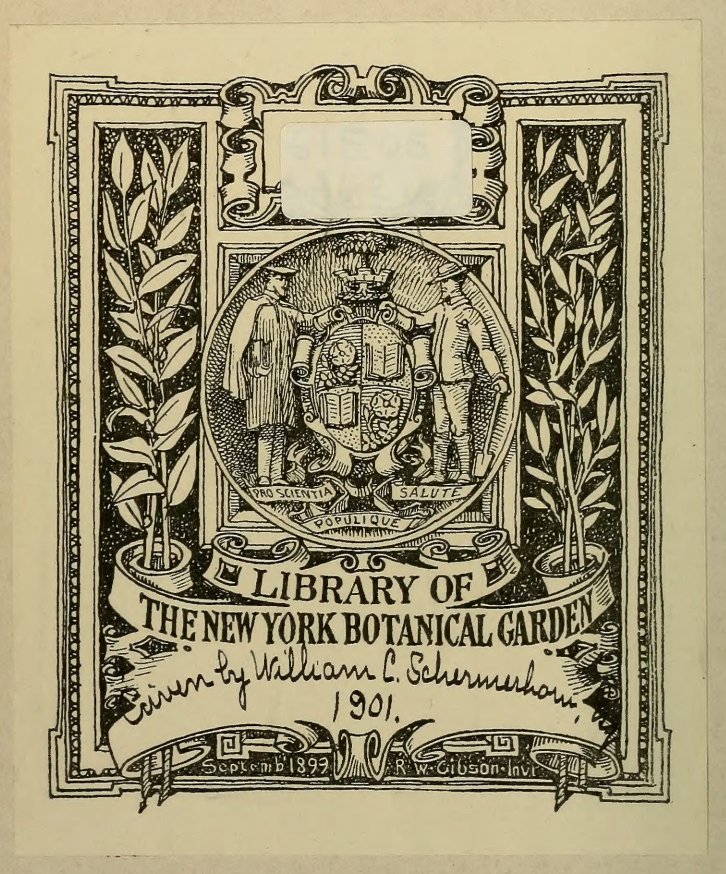
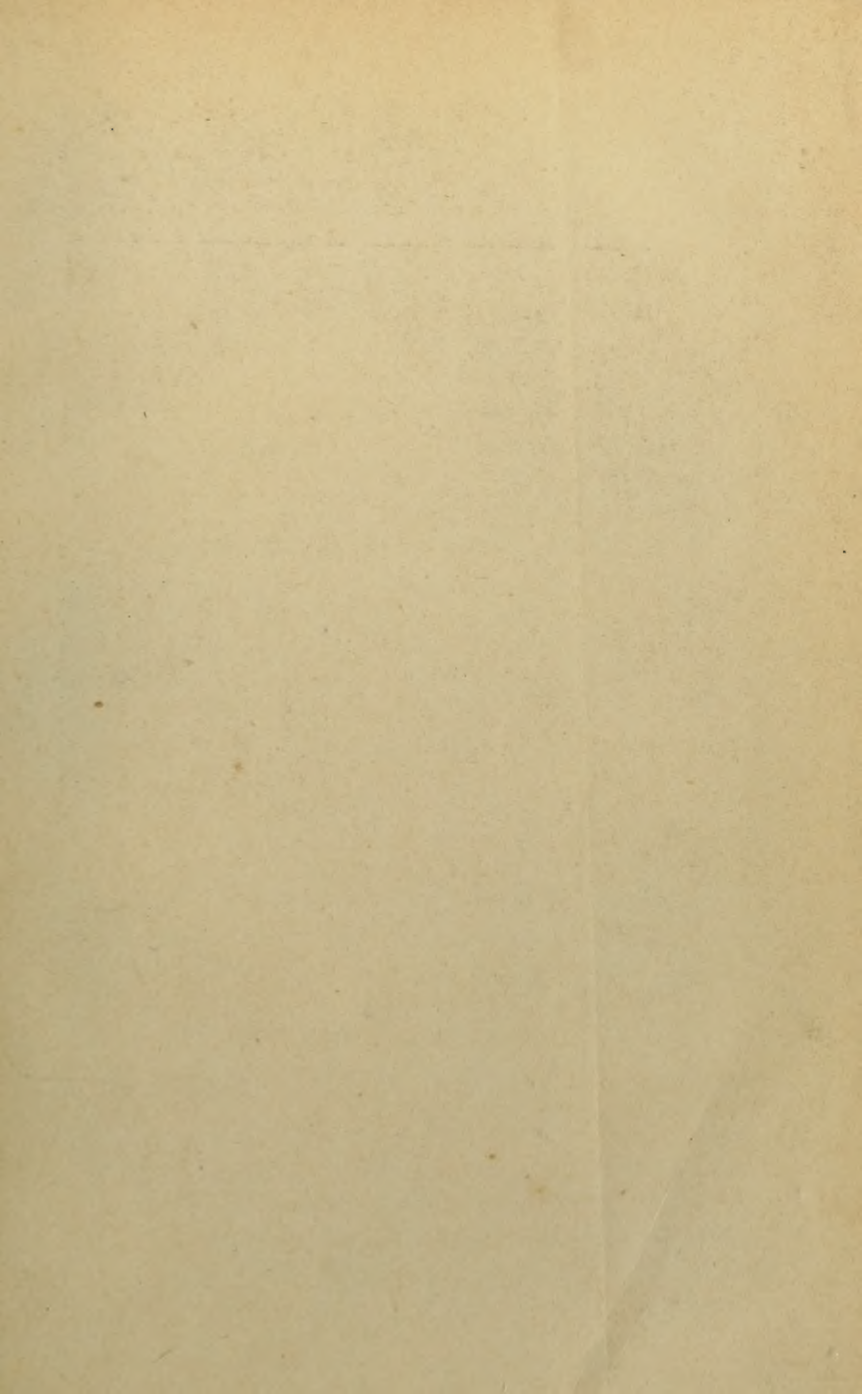
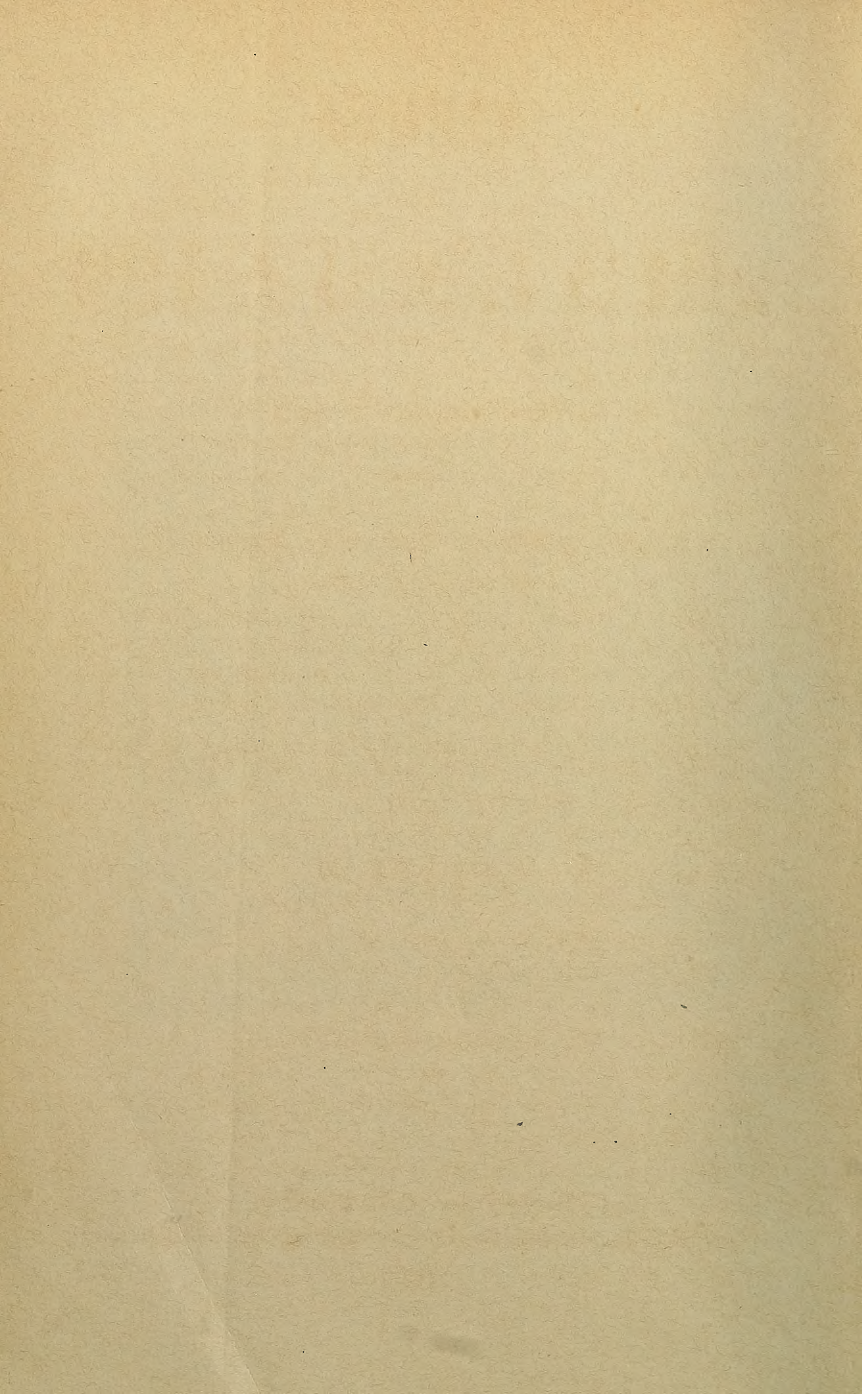




PRO SCIENTIA
SALUTE
POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Given by William C. Schermerhorn.
1901.
Septemb 1899
R. W. Gibson. Invt





ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Eine Zeitschrift

des

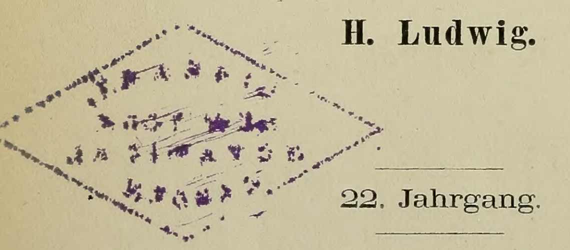
allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins,

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.



---

22. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1872.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

149

Zweite Reihe, CXLIX. Band.

Der ganzen Folge CXCIX. Band.

199–200

Unter Mitwirkung der Herren

O. Becker, E. Biltz, F. A. Flückiger, Adelb. Geheeb, G. Glässner, E. Hallier, E. Heintz, B. Hirsch, A. Hirschberg, Karl Jehn, F. Kostka, R. Mirus, H. Müller (Jena), **J. Müller** (Breslau), **R. Palm, E. Pfeiffer, E. Reichardt, Chr. Rump, E. Schering, Jul. Schnauss, F. Schrage, C. Sommer, W. Stromeyer, Fr. Vieweg** u. **Sohn**

herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.

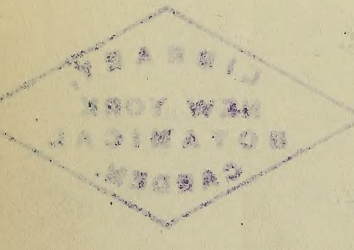
---

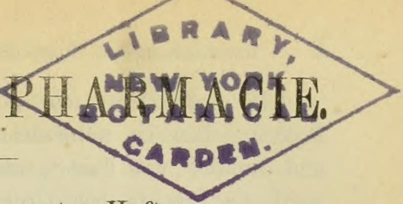
51. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1872.





ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCIX. Bandes erstes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Untersuchung von Roggenmehl auf fremde Beimengungen, besonders auf Gerstenmehl.

Von Dr. C. Sommer, Apotheker in Schwarzenfels.

Im April des Jahres 1871 wurde ich von dem hiesigen Amtsgericht beauftragt, vier Säcke mit circa 8 Ctr. Mehl zu untersuchen und anzugeben, ob in den Säcken reines Roggenmehl, oder ob Gerstenmehl darunter gemengt sei?

Ich begab mich alsbald in den Nachbarort, wo auf einem luftigen Bodenraume das Mehl seit 3 Jahren lagerte. Die Säcke waren zum Theil noch nicht geöffnet; ich schnitt sie daher in der Mitte der Länge nach auf, entfernte ca. 10 Pfd. von dem oben aufliegenden Mehle und dann erst nahm ich 2 Pfd. Probemehl heraus. Nur die äussere Schicht des Mehles fand ich mehr oder weniger zusammengeballt, nach Innen fast gar nicht. Von einem unangenehmen, sogenannten mulsterigen Geruche, konnte ich wenig bemerken. Um ein vergleichendes Urtheil über die Reinheit des Mehles zu erlangen, musste ich mir vor allen Dingen reines Roggen- und reines Gerstenmehl verschaffen. Zu diesem Zwecke begab ich mich in eine Mühle, liess den Mahlgang gehörig reinigen und schüttete selbst reinen, gesiebten Roggen auf. Die erste Handvoll Mehl, welche aus dem Mahlgange hervorkam, wurde bei Seite gelegt; der Rest wurde sorgfältig aufbewahrt. Genau so verfuhr ich mit der reinen, gesiebten Gerste.

Hierauf schritt ich zum Vergleiche der verschiedenen Proben. Das zu untersuchende Mehl war gröber gemahlen und dunkler von Farbe, als das selbstgemahlene Mehl, obwohl die Frucht vorher nicht angefeuchtet (genetzt) worden war und somit weit mehr Kleientheilchen enthielt, als wenn dieses geschehen wäre.

Mit Wasser angeknetet, zeigte sich der Geruch des reinen Roggenmehles nicht. — Der Geschmack war nicht rein, sondern war bei allen 4 Proben säuerlichsalzig, später fade, aber nicht bitter.

Unter der Loupe, bei einer 6fachen Vergrösserung erkannte man mehr und grössere Kleientheilchen, vermengt mit vielen schwarzen Fragmenten (vielleicht von Kornrade oder Wachtelweizen herrührend) wie bei reinem Roggenmehle.

In der Voraussetzung, dass das Müllertuch auch zerreisst und undicht wird, liess ich sämmtliche Mehlproben nach einander durch ein feines Zuckersieb gehen. Aus der jedes Mal zurückbleibenden Kleie und sonstigen Fragmenten konnte ich schon auf etwaige Verfälschungen schliessen. Dabei stellte sich heraus, dass von den 4 zu untersuchenden Mehlproben jede 1 % grobe Kleie enthielt, während reines Roggenmehl und reines Gerstenmehl je nur $1/4$ % gröbere Kleie hinterliessen. Das Roggenmehl eines hiesigen Bäckers besass davon nur $1/2$ %.

In der groben Kleie der 4 Proben liessen sich mit unbewaffneten Augen Bruchstücke von Hafer, Gerste, Weizen, Roggen, Erbsen erkennen, sowie Hülsen von Erbsen, Grannen von Gerste, Spelzen von Gerste und Hafer, endlich Stücke todter Mehlwürmer. Eine Probe davon enthielt sogar noch eine ganze Erbse und ein ganzes Haferkorn. Diese ganze Auslese fügte ich später meinem Berichte an das Amt bei. Um zu sehen, wovon eine Anzahl dunkler Hülsenfragmente darunter herstammten, bediente ich mich des Mikroskopes.

Ein Stückchen wurde auf dem Objectivglase mit dem kleinen Deckgläschen unter Hinzufügung eines Tropfens destillirten Wassers schwach gerieben, so dass sich die Stärke-

körnchen von der Schale trennten. Bei einer 200 fachen linearen Vergrössung erkannte ich deutlich die charakteristischen walzlichen theilweise der Längenaxe nach mit Rinnen versehenen, Stärkekörnchen der Papilionaceen, wahrscheinlich der Wicken. Die Stärkekörnchen von Weizen, Roggen und Gerste sind kreisrund und etwas plattgedrückt, wie Linsen.

Die fraglichen Mehlproben zeigten ebenfalls unter dem Mikroskope deutlich die Stärkekörnchen der Papilionaceen und des Hafers. Die Stärkekörnchen des letzteren sind polygonal. Dagegen ist es mir nicht gelungen, hierbei mit derselben Deutlichkeit die Stärkekörnchen der Gerste von denen des Roggens zu unterscheiden, obwohl die Roggenstärke ein mehr sternförmiges Hilum besitzt.

Giebt man dagegen zu der Gerstenstärke auf dem Objectivglase etwas destillirtes Wasser, bedeckt mit einem Deckgläschen, nimmt mittels etwas Filtrirpapier das überflüssige Wasser wieder hinweg und bringt mit einem Glasstäbchen einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. hinzu, so wird man bei einer 200 fachen Vergrösserung bemerken, dass, nachdem die äussere Schicht der Körnchen zerstört ist, dieselben, ehe sie sich völlig auflösen, in viele Polyeder zerfallen. Das Verhalten besitzt weder die Weizen-, noch die Roggenstärke; sie werden vielmehr gleichförmig aufgelöst.

Bei der Behandlung des fraglichen Mehles auf gleiche Weise konnte man eine Anzahl Stärkekörnchen ebenso sich auflösen sehen, wie bei der reinen Gerstestärke.

Die vier Mehlproben, während 6 Stunden dem Wasserbade ausgesetzt, ergaben einen Wassergehalt von 14,5 %.

Ein ferneres Verfahren, festzustellen, ob ein Roggenmehl rein sei, beruht auf dem Gehalt an Kleber. Hierbei folgte ich den Angaben von W. Danckwortt, Archiv der Pharmac. Januarheft 1871.

Es wurden aus Müllertuch Nr. 12 eine Anzahl 8 Centm. lange und 4 Centm. breite Beutelchen angefertigt. Sie wurden im Wasserbade ausgetrocknet, gewogen und mit einem Gemische aus 10 Grm. lufttrockenen Mehle und 1 Grm. ausgegohrener, ausgewaschener und 12 Stunden lang im Wasser-

bade getrockneter Weizenkleie gefüllt. Die Beutelchen wurden gleichmässig befeuchtet, $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, alsdann zugebunden und solange mit destillirtem Wasser ausgeknetet, bis dasselbe klar ablief. Nachdem sie 24 Stunden lang im Wasserbade getrocknet waren, wurden sie gewogen und die Klebermenge nach Abzug des Gewichtes des Beutelchens und der Kleie gefunden.

Selbstgemahlenes	Roggenmehl	hinterliess	0,84 %.
„	Gerstenmehl	„	1,54 „
Jede der 4 Mehlproben		„	2,00 „

Wenn sich hieraus auch ergiebt, dass das streitige Mehl kein reines Roggenmehl war, so konnte ich doch nicht auf die Menge der Zusätze schliessen; denn:

1) war das Mehl sauer, (es röthete angefeuchtetes blaues Lackmuspapier sofort) wodurch schon eine gewisse Menge Kleber in den löslichen Zustand übergeführt war und daher nicht in dem seidenen Beutelchen zurückgehalten wurde;

2) war das Resultat ein unsicheres, da das grobgemahlene mehr Kleie zurückliess, als reines, feingemahlenes Mehl.

Hierdurch halte ich mich berechtigt, der Kleberprobe bei Mehluntersuchungen eine allzugrosse Wichtigkeit nicht beilegen zu dürfen.

Jedenfalls müsste erst ein Normalsieb mit genau bestimmter Weite der Maschen festgestellt werden, durch welches jedes Mehl, das der Kleberprobe unterworfen wird, abzusieben sei. Das Alter, die Aufbewahrungsmethode etc. wird auch nicht ohne Einfluss auf den Kleber bleiben.

Beim vorsichtigen Einäschern im Platintiegel hinterliessen die 4 Mehlproben im Mittel aus 3 Versuchen je 2 % Asche.

Unter denselben Bedingungen ergab reines Roggenmehl einen Aschengehalt von 1 %; reines Gerstenmehl 2 % und das Roggenmehl eines hiesigen Bäckers 1,5 %.

Eine weitere Untersuchung der Asche auf einen Kupfer-, oder Thonerdegehalt, oder eine Chlorverbindung, ergaben ein negatives Resultat. Wenigstens konnte ich in der geringen Menge nur S p u r e n von Thonerde nachweisen. Wie ich

aber oben erwähnte, besass das streitige Mehl einen säuerlich-salzigen Geschmack. Es musste offenbar Kochsalz zugegen sein, und diese Chlorverbindung war beim Glühen zerstört worden.

Um das Kochsalz zu isoliren und vorlegen zu können, musste ich einen anderen Weg einschlagen. Der kürzeste wäre freilich gewesen, in einem grossen Platintiegel eine grössere Menge Mehl vorsichtig zu verkohlen und die Kohle auszulaugen etc. Allein einen so grossen Platintiegel besitze ich nicht und ein Porzellantiegel würde nicht ohne Einfluss auf das Kochsalz in der Hitze geblieben sein.

Ich versuchte daher den Weg der Dialyse. Roggenmehl, mit destillirtem Wasser eingerührt, giebt eine schwer zu dialysirende Masse. Zieht man dagegen das Mehl mit 30% Weingeist wiederholt aus, so wird das etwa vorhandene Kochsalz gelöst, ohne dass die Masse schleimig wird, und lässt sich bequem in einem Beutel auspressen. Die spirituösen Flüssigkeiten wurden gemischt, filtrirt, der Spiritus abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade, bis zum völligen Verdunsten des Spiritus erhitzt. Die trübe, dickliche Masse wurde nun mit einem gleichen Volumen destillirten Wassers verdünnt und in den Dialysator gebracht. Nachdem der Apparat 12 Stunden lang bei 16°C. ruhig gestanden hatte, wurde die Flüssigkeit im äusseren Gefässe herausgegossen und durch frisches, destillirtes Wasser ersetzt und nach 12 Stunden dieselbe Operation wiederholt. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdunstet. Der Syrup schmeckte stark sauer salzig. Er wurde vorsichtig in einen Platintiegel zur Trockne verdunstet und verkohlt. — Die erhaltene Kohle ward fein zerrieben, mit destillirtem Wasser ausgewaschen, die Flüssigkeit filtrirt, im Wasserbade eingedickt und über Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Die krystallinische Masse enthielt auch kleine Kochsalzkrystalle. Der grösste Theil davon wurde in einem Gläschen den Acten beigegeben, der Rest auf die bekannte Weise auf Chlor und Natrium geprüft und als solches festgestellt.

Ein gleiches Resultat ergaben alle 4 Proben des zu untersuchenden Mehles.

Dagegen blieben das reine Roggen- und Gerstenmehl, sowie das eines hiesigen Bäckers ohne Resultat. Vergleichende Versuche durch Zumischen von Kochsalz zum reinen Roggenmehle ergaben einen ähnlichen sauren Geschmack bei einem Gehalte von $1^1/_2$ % Kochsalz. Da ich es mit einem absichtlich verfälschten Mehle zu thun hatte, dehnte ich meine Versuche auch noch auf Alaun und Kupfervitriol aus, welche häufig als Aufbesserungsmittel eines schlechten Mehles genannt werden, allein ohne Erfolg. Gyps etc. konnte wegen des relativ geringen Aschengehaltes nicht darin sein.

Aus vorstehender Untersuchung geht hervor, dass das untersuchte Mehl kein reines Roggenmehl war. Es war vielmehr ein Mehl aus sogenannter Mengefrucht, war schlecht gemahlen und wurde, um es haltbarer und leichter backend zu machen, mit Kochsalz gemischt. Jedenfalls hat der Kochsalzgehalt viel zu der Haltbarkeit des Mehles beigetragen, sonst würde dasselbe schwerlich nach 3 Jahren so gut erhalten geblieben sein.

Ueber ein Chromo-Glykosid im Wachtelweizen,

(dem Samen von Melampyrum arvense L.).

Von Hermann Ludwig u. Hermann Müller in Jena.

Der Wachtelweizen, auch Kuhweizen, Taubweizen, Ackerbrand genannt, ist eine häufig auf Aeckern, zumal auf Thon- und Kalkboden, unter dem Wintergetreide wachsende Pflanze aus der Familie der Rhinanthaceen. Der Name *μελάμπυρον* kommt schon bei den Alten vor (z. B. bei Theophrast, in dessen Naturgeschichte der Gewächse im 8. Buche, 4. Kapitel, nach K. Sprengel's Uebersetzung wir lesen: „der sicilische Weizen hat ein eigenes Unkraut, Melampyron genannt; dies ist aber unschädlich

und nicht so schwer wie der Lülch, nimmt auch nicht so den Kopf ein"); er bezeichnet, abgeleitet von μέλας, schwarz und πυρὸς Weizen, eine Pflanze, welche unter dem Getreide wächst und deren Samen mit dem Weizen Aehnlichkeit haben, aber dunkler sind und werden. Vielleicht ist diese Art und das ähnliche südlicher wachsende Melampyrum barbatum gemeint.

Keiner der alten Schriftsteller hat von der rothen oder violetten Farbe Nachricht gegeben, die deren Samen dem Brode mittheilen. Aber schon Hieronymus Bock erwahnt in seinem Kreutterbuche (Strassburg 1572, S. 219) des „Kühweissen" der das Brot blauschwarz mache. (Man vergl. meine Mitth. über das Rhinanthin, im Archiv d. Pharm. 1870, II. R., 142. Bd. S. 203. 204, wo auch Gaspard's Angaben über Melampyrum und Rhinanthus enthalten sind. Gaspard leitet die Färbung des Brodes von einem „käseartigen" Stoffe dieser Samen ab.)

Ehedem waren die Samen in Pulverform als Farina Melampyri als zertheilendes und erweichendes Mittel im Gebrauch. (Geiger's Handb. d. Pharm. II. Bd. II. Abthl. S. 438.).

Das Melampyrin von Hünefeldt, aus Melampyrum nemorosum (Ann. d. Pharm. 1837. Bd. 24, S. 241), für welches Eichler die Formel $C^{12}H^{15}O^{13}$ aufstellte, ist nach L. Gilmer identisch mit Dulcit, Formel = $C^{12}H^{14}O^{2}$. Erlenmeyer und Wanklyn finden für das von Merk aus Melampyrum nemorosum und Melampyrum vulgatum Pers. (= M. pratense L.) dargestellte Melampyrin ebenfalls die Formel $C^{12}H^{14}O^{12}$. Diesem mannitähnlichen Süssstoffe der Melampyrumarten kann die färbende Eigenschaft des Wachtelweizens durchaus nicht zugeschrieben werden, wohl aber einem Glykoside, das wir in diesen Samen in farblosen Krystallen erhalten haben. Das Folgende schliesst sich an die Notiz im Archiv der Pharmacie, Augustheft 1871 an, wo von dem einen von uns darauf aufmerksam gemacht wird, dass in dem Wachtelweizen ein ähnlicher, wo nicht identischer Stoff vorkomme, als in dem Samen von Rhinanthus Alectorolophus.

Stud. pharmac., Herr Heinrich Gutzeit aus Wilhelmhaven, hatte die Güte, uns im August 1871 eine Quantität der in Samen stehenden Pflanze von Getreideäckern am Hausberge bei Jena für die Untersuchung zu sammeln.

80,0 Grm. Samen von Melampyrum arvense, zum Theil in noch nicht ganz reifem Zustande und daher noch ziemlich weich, wurden etwas zerquetscht und zweimal mit starkem Weingeist ausgezogen. Der rothbraun gefärbte Auszug wurde zur Syrupsconsistenz abgedampft und zur Abscheidung fettiger Theile mit Wasser aufgenommen, die wässrige Lösung zu dünner Syrupsconsistenz verdunstet und mit etwa der 15 fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Theilen Alkohol und Aether behandelt und so eine bräunliche Lösung erhalten, die nach Verdampfung des Aethers und eines Theils des Alkohols der Krystallisation über Schwefelsäure überlassen wurde. Nach einigen Tagen war die ganze Masse zu warzig gruppirten Krystallnadeln von rothbrauner Farbe erstarrt. Dieselben betrugen an Gewicht etwa 1,0 Grm.

Es wurden hierauf 220,0 Grm. reifere und daher trocknere Samen (von hornartig zäher Beschaffenheit) in Arbeit genommen und dieselben unzerquetscht 2 mal mit Weingeist von 90 Vol. Proc. ausgezogen, und so eine Flüssigkeit von hellerer Farbe erhalten, die wie oben behandelt wurde. Sie lieferte etwa 2 Grm. ebenso warzenförmig gruppirter Nadeln von nur schwach bräunlich-gelblicher Färbung, die auf ihr Verhalten zu verschiedenen Reagentien geprüft wurden, in welchem sie den zuerst erhaltenen glichen. Der noch übrige Theil derselben wurde mit absolutem Alkohol in der Wärme behandelt, der eine geringe Menge bräunlicher Flocken ungelöst liess. Die Lösung lieferte fast rein weisse Krystalle, die auf Fliesspapier an der Luft getrocknet wurden.

In einem Theile derselben wurde das Wasser bestimmt. 0,276 Grm. verloren bei 24-stündigem Stehen über Schwefelsäure 0,008 = 2,898 %, sodann beim Erhitzen auf 100° im Luftbade noch 0,015 = 5,434 %, also im Ganzen 8,333 % HO. Bei weiterem Erhitzen auf 100° entliessen sie kein Wasser mehr.

Die so getrockneten Krystalle wurden schliesslich zur Isolirung ihres zuckerartigen Spaltungsproductes verwendet: in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure gekocht, von dem abgeschiedenen, im Wasser unlöslichen braunen Spaltungsproducte abfiltrirt, das Filtrat mit frisch gefälltem PbO,CO^2 zur Trockne verdampft und die Masse mit Alkohol ausgezogen. Dieser hinterliess nach dem Verdunsten einen braungelben, dicken Syrup, der nach einigen Tagen krystallinisch wurde und dann noch zu einem Gährungsversuche diente, wobei er mit guter Bierhefe kräftige Kohlensäureentwickelung zeigte.

Reactionen des krystallisirten Chromogens aus Melampyrum arvense L.:

1) Die concentrisch strahligen Nadelwärzchen erschienen fast weiss, nur noch wenig grau gefärbt und lösten sich leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser zu einer fast farblosen Flüssigkeit.

2) Die Krystalle färbten, benetztes blaues Lackmuspapier schwach weinroth, welche Röthung wohl von noch etwas anhängenden färbenden Stoffen herrührt. Die Krystalle besitzen keinen Geruch, aber einen bitterlichen, hintennach süsslichen Geschmack.

3) In Weingeist von 90 Grad beim Erwärmen leichtlöslich zu einer kaum noch gelblich gefärbten Flüssigkeit.

4) Die wässrige Lösung, mit Salzsäure versetzt und gekocht, färbt sich rasch gelb, braun, bis schmutzig violett und die mit Wasser verdünnte Lösung scheidet violettbraune Flocken ab.

5) Die wässrige Lösung, mit etwas verdünnter Schwefelsäure vermischt und gekocht, färbt sich erst gelb, dann braun und scheidet bei Verdünnung braune Flocken aus, während die Flüssigkeit einen cumarinartigen Geruch verbreitet. Das Filtrat giebt, mit CuO, SO^3 und NaO-Lauge erwärmt, eine kräftige Abscheidung orangerothen Kupferoxyduls, enthält mithin durch Spaltung gebildeten Zucker.

6) Die weingeistige Lösung, mit Salzsäure versetzt, färbt sich beim Erwärmen rasch dunkelbraun, beim

Verdünnen nur hellbraun (weder blau, noch violett, noch roth) und bleibt klar.

7) Die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte, weingeistige Lösung zeigt, erwärmt, eine entschieden grüne Färbung (in einem gewissen Zeitpunkte dunkelgrün); beim Verdünnen mit Wasser beobachtet man bläulichgrüne Färbung ohne Trübung.

8) Mit reiner kalter Natronlauge übergossen, giebt das Chromogen gelbliche Färbung, die beim Kochen nicht stärker wurde, während die mit verdünnter SO^3 gekochte und filtrirte Lösung (wegen ihres Gehaltes an Krümelzucker), mit Natronlauge gekocht, intensiv gelb wurde.

9) Mit AgO, NO^5 kalt, keine Reaction, erwärmt, gelbe Färbung, mit H^3N zusatz erwärmt, flockige schwarze Fällung von metall. Silber.

10) Keine Fällung durch Bleiessig, höchstens eine Trübung.

11) Trocken in einer Proberöhre erhitzt, schmilzt das Chromogen zu gelber Masse, bräunt sich, entwickelt sauer reagirende, theerabsetzende Dämpfe, die anfangs fettig, später caramelartig riechen und es hinterbleibt viel Kohle, die auf Platinblech verbrennt, wobei nur Spuren alkalisch reagirender Asche hinterbleiben.

12) Auf Platinblech erhitzt, verbrennt es mit leuchtender Flamme.

13) Eisenchlorid ist ohne auffällige Reaction auf die wässrige Lösung des Chromogens, wie auf dessen Producte der trocknen Destillation.

14) Conc. Lösung des Chromogens in Wasser, mit conc. nicht rauchender Salpetersäure versetzt, färbt sich nach einander gelb, roth, bis intensiv braun; beim Erwärmen gelb unter Entwickelung rother Dämpfe.

15) Conc. Schwefelsäure färbt die Krystalle augenblicklich dunkelbraun.

Aus den mitgetheilten Reactionen ergiebt sich, dass das Chromogen des Melampyrum arvense dem Rhinanthin

ungemein ähnlich ist. Zu weiteren Versuchen reichte für jetzt unser Material nicht.

Jena, Novbr. 1871.

Die krystallinischen Bestandtheile der Aloë.

Von Dr. F. A. Flückiger, Prof. d. Pharmacie und Pharmacognosie in Bern.*)

Durch meinen Freund Daniel Hanbury erhielt ich eine reichliche Probe von Natal-Aloë, bemerkenswerth wegen ihrer Opacität und blassen Farbe. Dünne Splitter derselben sind so schwach durchscheinend, dass sie nur eine schwache braune Farbe zeigen. Der Bruch grösserer Stücke zeigt eine dichte, muschlige Oberfläche von dunkelgraubrauner Farbe, mit gelblichen Adern und ohne den starken Glasglanz der frischen Bruchflächen der Capaloë.

Werden Stücken derselben reichlich mit Weingeist benetzt und mikroskopisch (besonders im polarisirten Lichte) untersucht, so sieht man zahlreiche Krystalle eingebettet in einer leichtlöslichen, gelben, amorphen Masse. Dan. Hanbury beobachtete zuerst, dass die Krystalle dagegen sich nur spärlich lösten und dass bei Behandlung der rohen Drogue mit Weingeist jene sich als ein weissliches Pulver absetzten; desshalb vermuthete er, dass sie vom Aloïn verschieden sein möchten. Diese Krystalle aus Natal-Aloë sind nur undeutlich ausgebildet, meistens dünne, kurze Prismen, büschelig vereinigt, wie das Aloïn aus Leberaloë. Zuweilen sind sie vereinzelt, tafelförmig, rectangulär und bei geringer Vergrösserung in Theilchen der Aloë, die man unter Glycerin betrachtet, sichtbar. Es ist nicht schwierig, die Krystalle aus der Natalaloë abzuscheiden. Wenn man die Drogue mit ihrem

*) Als Separatabdruck aus „the Pharmaceutical Journal for September 2nd and 16 th, 1871" vom Herrn Verfasser erhalten.
H. L.

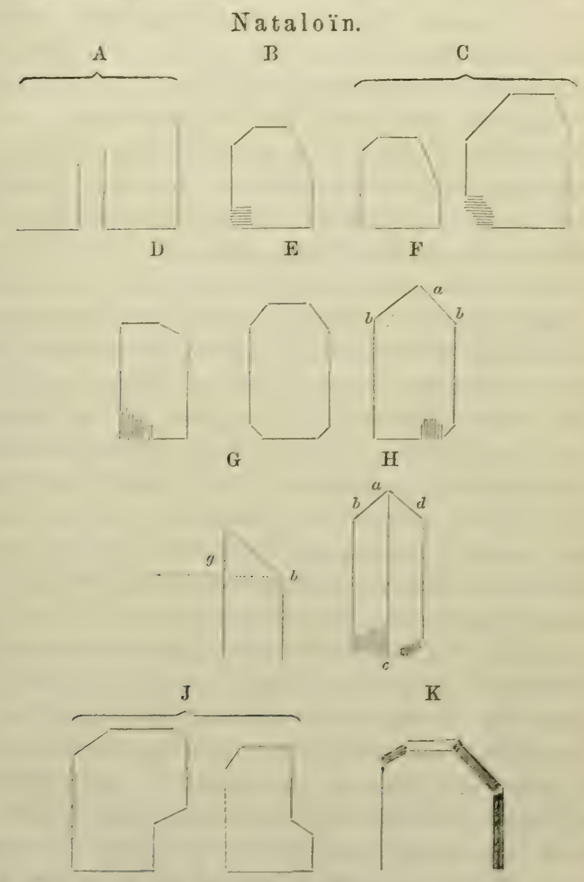
gleichen Gewicht oder etwas weniger Weingeist bei einer 120⁰ Fahrenh. nicht übersteigenden Temperatur anreibt, so wird der amorphe Bestandtheil aufgelöst; die hinterbleibenden Krystalle lassen sich auf einem Filter sammeln und mit kleinen Mengen kalten Weingeist waschen. So lassen sich gegen 16 bis 22 Proc. rohe, blassgelbe Krystalle gewinnen.

Die Schwierigkeiten beginnen bei der Reinigung dieser Krystalle. Zu diesem Zwecke habe ich die gebräuchlichen Lösungsmittel durchgeprüft, ohne eine Flüssigkeit zu finden, welche durchaus geeignet wäre, mein Nataloïn (welchen Namen ich für diese Substanz vorschlage) zu lösen. Weder Wasser, noch Benzol, C^2S^4, Petroleumäther, Chloroform, noch Aether ist fähig, das Nataloïn in merklicher Menge zu lösen. Ein Gemisch aus 1 Th. Aether und 3 Th. Weingeist wirkt etwas besser; ebenso wasserfreies Aceton, reiner Methylalkohol und Amylalkohol, Eisessig und Essigäther. Für das passendste Lösungsmittel halte ich den gewöhnlichen Weingeist, von welchem bei 60⁰ Fahrenheit 70 Theile 1 Th. Nataloïn lösen, während von dem genannten Gemisch aus Aether und Weingeist 60 Theile, vom Methylalkohol 35 Theile, vom Essigäther 50 Th., vom reinen Aether 1236 Th. und vom absoluten Alkohol 230 Th. dazu gehören, um 1 Th. der Substanz aufzulösen. (Herr Edward Histed aus London, der sich mit der Untersuchung der Natalaloë beschäftigte, erklärt den Methylalkohol für das beste Lösungsmittel für das Nataloïn). Zarte Krystalle von Nataloïn sind etwas intensiver gelb gefärbt, als Schwefelblumen; dickere Krystalle erscheinen mehr orange. Ihr Geschmack ist rein bitter, weder ein süsslicher, noch ein scharfer Nachgeschmack ist zu bemerken.

In warmem oder heissen Weingeist ist es um ein geringes löslicher, als in kaltem. Erhitzt man die Flüssigkeit nur mässig, so färbt es sich dunkler unter rother Färbung, so dass eine Umänderung offenbar wird; man kann eine solche durch Abdampfung im Vacuum vermeiden. Die beste Methode des Umkrystallisirens scheint die zu sein, dass man das Nataloïn mit 60 bis 70 Theilen Weingeist auf 100 bis 120⁰ Fahrenh. erhitzt und die so erhaltene Lösung einige Wochen hindurch

der freien Verdunstung aussetzt; so erhält man Krystalle von $^1/_3$ bis $^1/_2$ Millimeter Länge. Die Krystallisationen des Nataloïns sind sehr charakteristisch. Die zarten, zuerst ausgeschiedenen Krystalle sowohl, als die später ausgeschiedenen bilden meistens ausserordentlich dünne und zerbrechliche Schüppchen, die den in der Drogue ursprüngl. vorhandenen Krystallen nicht gleichen.

Nataloïn.



A, aus absolutem Alkohol krystallisirt,
B, C, D, E, F, J aus Weingeist langsam angeschossen,
G, H, aus Weingeist rasch abgeschieden,
K, aus Aether krystallisirt.

Die am vollständigsten entwickelten Krystalle des Nataloïns sind Quadrate oder wenigstens rectangulaire Tafeln (A), bei denen 2 Ecken abgestumpft sind (B); die Abstumpfung ist auf beiden Seiten der Tafel nicht die gleiche (C) und ist zuweilen auf eine einzige Seite beschränkt (D). Krystalle, an allen 4 Ecken abgestumpft, finden sich selten (E) und zugespitzte Tafeln, wie bei F, bilden nur Ausnahmen. Nataloïn, welches sich aus alkohol. Lösung rasch abgesetzt, zeigt vorherrschend Formen wie G und zuweilen wie H, und längsgestreift. Die letzteren Gestalten scheinen krystall. Combinationen und nicht individuelle Krystalle darzustellen.

Werden die Formen H im polarisirten Lichte betrachtet, so verhalten sich die beide Theile *a b c* und *a d c* meistens deutlich verschieden in der Richtung ihrer Lichtbrechungsvermögen, welches beim Nataloïn immer wahrhaft brillant ist. Auch unregelmässig entwickelte Formen, wie J, werden beobachtet. Die Krystalle des reinen Nataloïn sind gewöhnlich so zart, dass ihre Winkel nur annähernd mittelst des Mikro-Goniometers bestimmt werden können. Einige nicht ganz genugthuende Schätzungen lieferten mir 82° für Winkel *a* und 139° für Winkel *b*. Die Krystalle brechen leicht nach ihrer Längsrichtung, z. B. nach *a c* Fig. H, aber noch leichter in einer Richtung parallel ihrer Oberfläche. Wenn eine alkoholische Lösung sehr langsam verdunstet, so können daraus tafelförmige Krystalle von einer gewissen Dicke erhalten werden, aber in einem weniger reinen Zustande.

Bei einer Störung zeigen ihre Längsränder eine deutliche blättrige Structur, wie in Fig. K, solche Krystalle bilden sich aus einer Lösung in Essigäther; aus einer alkohol. Lösung erhält man meist reguläre, vierseitige Tafeln. Das Nataloïn giebt kein Wasser ab, wenn es über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt oder auf 212° Fahrenh. erhitzt wird; hierdurch unterscheidet es sich von dem Aloïn der Herren Smith in Edinburgh, welches auch Dr. Stenhouse untersuchte. Nach diesen Chemikern verliert krystallisirtes Aloïn 2,69 Proc. Wasser, wenn es über conc. HO,SO^3 getrocknet wird und verliert sein kryst. Ansehen gänzlich, wenn es

einige Tage lang im Wasserbade erhalten wird. Auch bei 284° Fahrenh. verliert Nataloïn noch nichts an Gewicht. Erst bei 320° Fahrenh. beginnt die Zersetzung, wobei es grau wird; der Verlust nach mehren Stunden betrug nur 3,8 Proc.

Bei 356 bis 374° Fahrenh. schmilzt das Nataloïn, nachdem es vorher dunkel braunroth geworden ist, aber es ist noch theilweise krystallisirbar, wie man sich bei Behandlung desselben mit Lösungsmitteln überzeugen kann.

Nataloïn ist in conc. Schwefelsäure löslich; die orangefarbene Lösung giebt bei Zusatz einer kleinen Menge Wasser einen Niederschlag, aber die dunkle Farbe desselben zeigt, dass hier eine Veränderung des Nataloïns eingetreten ist. Wenn der Dampf von rauchender Salpetersäure vorsichtig über eine solche schwefelsaure Nataloïnlösung getrieben wird, so nimmt letztere eine schön grüne Farbe an, welche schnell durch Roth in Blau übergeht. Diese sehr intensive und unterscheidende Reaction, welche zuerst von Herrn Histed ausgeführt wurde, kann auch so ausgeführt werden, dass man einen Salpeterkrystall in der Schwefelsäurelösung des Nataloïns herumrollen lässt. Ein Körnchen chlorsaures Kali bewirkt eine schön grüne Zone, die alsbald wieder verschwindet. Wismuthsalpeter giebt beinahe dieselbe Reaction. Zweifach chroms. Kali wirkt in gleicher Weise wie auf Strychnin, nur ist die Farbe weniger rein.

Natalaloë, so reich an Nataloïn, giebt ebenfalls diese Reactionen, wodurch sie schon von der Cap-, Zanzibar- und Barbados-Aloë unterschieden werden kann.

Erhitzt man Nataloïn mit Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. auf 140—160° Fahr., so erhält man eine rothe Lösung, die nach und nach gelb wird, so wie das Nataloïn verschwunden ist. Ich konnte in dieser Lösung weder Pikrinsäure, noch Chrysamminsäure finden, welche letztere nach Stenhouse entsteht, wenn Aloïn mit NO^5 behandelt wird. Nataloïn lieferte mir nur Oxalsäure.

Ich habe 5 Analysen ausgeführt, um die Elementarzusammensetzung des Nataloïns festzustellen. Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome lieferten:

I.	0,2025 Grm.	0,4380 Grm. CO^2 u.	0,1125 Grm. Wasser.
II.	0,2450 „	0,5325 „ „ „	0,1372 „ „
III.	0,2288 „	0,5135 „ „ „	0,1215 „ „
IV.	0,2605 „	0,5578 „ „ „	0,1395 „ „
V.	0,1598 „	0,3525 „ „ „	0,0898 „ „

Diese Resultate entsprechen folgenden Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	58,99	59,14	61,18	58,38	60,15
H =	6,17	6,24	5,92	5,95	6,25

Das Mittel aus diesen Zahlen ist C = 59,56 und H = 6,10 Proc. Die analysirten Krystalle waren von verschiedenen Darstellungen und bei 212° F. getrocknet, mit Ausnahme von Nr. V. Die letztere enthielt die reinsten und schönsten Krystalle, die ich erhalten hatte; ich trocknete sie mehre Tage über conc. Schwefelsäure und nur kurze Zeit bei 212° F. Die Analyse dieser Krystalle erscheint mir als die am meisten Zutrauen verdienende; ihre Resultate führen zu der Formel $C^{34}H^{38}O^{15}$, woraus sich folgende Procente berechnen:

C^{34}	= 408	59,47
H^{38}	= 38	5,54
O^{15}	= 240	34,99
	686	100,00.

Sowohl die Analyse V als die allgemeine Mittelzahl aller Analysen stimmt leidlich mit dieser Formel.

Jetzt ist dieselbe Formel von Stenhouse seinem kryst. hydratischen Aloïn beigelegt worden. Von seinem Molekul Wasser H^2O befreit, enthält das wasserfreie, amorphe Aloïn von Stenhouse 61,07 % C und 5,39 % H, womit nur meine Analyse III sich vergleichen lässt. Eine Thatsache, welche zu Gunsten eines höheren Kohlenstoffgehaltes spricht, ist, dass ich die Drogue selbst weniger reich an Kohlenstoff fand als ihren krystall. Bestandtheil. Ich unterwarf 0,2645 Grm. bei 212° F. getrockneter Natal-Aloë der Elementar-Analyse ebenfalls mit Hülfe von Sauerstoffgas und erhielt 0,5365 Grm. CO^2 und 0,1385 Grm. Wasser; diese Aloë enthält mithin nur 54,63 % C und 5,8 % Wasserstoff.

Stenhouse, indem er die obige Formel für kryst. Aloïn, oder $C^{34}H^{36}O^{14}$ für das wasserfreie Aloïn wählte, war hierzu wohl berechtigt, da er ein bromirtes Aloïn in Krystallen daraus erhielt, dessen Formel $C^{34}H^{30}Br^{6}O^{14}$ ist. Aber mein Nataloïn lieferte mir kein wohl definirtes Bromderivat. Wird Brom zu demselben gefügt, so erhitzt sich das Gemenge und Brom wird augenscheinlich absorbirt. Die orangefarbene Masse ist hierbei viel löslicher in Weingeist und Holzgeist geworden als früher, aber die Lösungen geben keine Krystalle, weder bei langsamer Abdampfung, noch bei Wasserzusatz. Auch erhitzte ich Nataloïn mit Brom in zugeschmolzener Glasröhre mehre Tage lang auf 212° F., aber trotz der theilweisen Absorption des Broms gab diese Methode keine zufriedenstellenden Resultate. Ich habe diese Bromproducte nicht weiter untersucht. Jod scheint unfähig zu sein, sich mit Nataloïn zu verbinden. Irgend eine kryst. Verbindung oder ein wohl definirtes Zersetzungsproduct des Nataloïns würde allein die Grundlage für Feststellung seiner Formel abgeben. Nach den unbefriedigenden Versuchen mit Brom und Jod habe ich geglaubt zu besseren Resultaten zu gelangen, wenn ich das Nataloïn mit verdünnter Schwefelsäure kochte. Ich that solches in einer vorher mit gewöhnl. Leuchtgas gefüllten und zugeschmolzenen Glasröhre, um den Einfluss der Luft abzuhalten. Die Flüssigkeit nahm dessen ungeachtet eine dunkle Purpurfarbe an; mit kohlens. Baryt gesättigt, wurde sie vorsichtig eingedampft. Dabei wurde ein neuer Körper in farblosen, dünnen, federigen Krystallen erhalten; derselbe trat aber in so geringer Menge auf, als dass ich viele Versuche damit hätte anstellen können. (Vielleicht ist es derselbe Stoff, den Rochleder 1861 und 1863 aus Aloë erhielt). Er löst sich in Methylalkohol und all den obengenannten Flüssigkeiten, gleich den anderen Producten dieser Zersetzung.

Ein ähnliches unbefriedigendes Resultat erhielt ich, als ich das Nataloïn mit metall. Zink und verdünnter Essigsäure gelinde erwärmte. Das Nataloïn wurde grünlich und löste sich dann auf; als das Zink durch HS aus der Lösung

entfernt worden war, erschien die Flüssigkeit beim Abdampfen purpurfarben, schmeckte nicht mehr bitter und gab nur Spuren des krystallisirten Körpers, der sich bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure gebildet hatte. Bei Einwirkung eines Gemisches von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure auf das Nataloïn bildete sich keine Verbindung.

In alkalischen Flüssigkeiten löst sich Nataloïn unter Verdunkelung seiner Farbe auf.

Bei der trocknen Destillation desselben erhält man gelbe oder braune, saure Oele, die keinen besonders aromatischen Geruch besitzen. Alle bisher berichteten Thatsachen erlauben uns nicht, über die chemische Constitution des Nataloïns ein definitives Urtheil abzugeben. Sie reichen aber hin, dasselbe als einen neuen Körper hinzustellen, verschieden von dem bisher bekannten Aloïn, obgleich in der procentischen Zusammensetzung keine beträchtliche Verschiedenheit (vielleicht gar keine solche) statt findet.

Ich habe auch von London einige Aloëpartien erhalten, die von Zanzibar eingeführt und 1867 in den Handel gebracht waren. Diese Drogue ist von blass röthlichbraunem Ansehen und so stark krystallinisch, dass man sie fast als ein rohes Aloïn bezeichnen könnte. Herr Hanbury ist der Meinung, dass sie von der sogenannten Soccotrin-Aloë nicht verschieden und durch freies Eintrocknen der krystallinischen Portionen erhalten worden sei, die aus der flüssigen Soccotrinaloë in der Ruhe sich absetzen.

Er versichert mir ferner, dass er in Häuten importirte feste Zanzibaraloë beobachtet habe (doch nur selten), welche theils glasig und durchsichtig, theils stark krystallinisch war.

Die Krystalle der Zanzibar-Aloë sind verhältnissmässig breite Prismen, wie ich sie nie in Natalaloë gefunden, noch daraus erhalten habe und die Leberfarbe der letzteren ist ausserordentlich unähnlich der röthlichen der Zanzibarsorte. Die Krystalle der letzteren lassen sich nicht so leicht isoliren, wie diejenigen der Natalaloë, da sie in ihrer Löslichkeit derjenigen der amorphen Aloësubstanz näher kommen. Sie lässt

sich aber mittels Wasser oder schwachem Weingeist in der Weise erhalten wie Stenhouse, Smith und Groves in ihren Abhandlungen über das Aloïn angeben. Herr Histed, welcher so freundlich war, mir einige Proben davon zu senden, hatte diese Krystalle erhalten, indem er die gepulverte rohe Drogue mit Weingeist von 0,960 benetzt und die teigige Masse zwischen Calico scharf gepresst, darauf das gelbliche krystall. Residuum in warmem, schwachen Weingeist gelöst und die beim Abkühlen und in der Ruhe sich abgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt hatte.

Aloïn aus Zanzibar-Aloë ist gewöhnlich weniger glänzend von Farbe, als Nataloïn, seine Krystalle sind schmäler und unvollkommen ausgebildet. Der krystallographische Charakter des Zanzibaraloïns ist verschieden von dem des Nataloïns; die Formen des ersteren sind federbuschartig gruppirte Nadeln und Prismen (tufted needle-shaped prismes). Ihr bestes Lösungsmittel ist der Holzgeist, aus welchem 2 bis 3 Millimeter lange und 1 M.M. breite Krystalle erhalten werden können. Zanzibar-Aloïn ist viel leichter löslich, als Nataloïn.

Bei gewöhnl. Temp. löst sich 1 Th. Zanzibar-Aloïn in 30 Theilen Weingeist, 9 Th. Essigäther, 380 Th. reinem Aether und in 90 Theilen Wasser; in Methylalkohol ist es sehr reichlich löslich.

Diese Zahlen legen die Verschiedenheit beider untersuchten Aloïne klar vor Augen. Aber es finden sich noch andere Unterschiede.

Zanzibar-Aloïn löst sich auch in conc. Schwefelsäure; aber auf Zusatz einer oxydirenden Substanz, z. B. von Salpetersäure, tritt keine Veränderung der gelben Farbe ein, was doch so intensiv bei Nataloïn geschieht.

Der Geschmack beider Substanzen ist ein wenig verschieden, — Zanzibar-Aloïn verursacht anfangs einen süsslichen Geschmack, rasch von einem rein bitteren gefolgt; Nataloïn schmeckt nur rein bitter.

Ferner, das Zanzibar-Aloïn enthält Wasser und giebt dasselbe, über conc. Schwefelsäure stehend, ab. Die lufttrockne

Substanz verlor in einigen Tagen 11,7 bis 12,4 Proc. Wasser; darauf der Luft ausgesetzt, absorbirte es dieselbe Menge Wasser wieder. Dasselbe lufttrockne Aloïn, 10 Tage lang bei 212° F. erhalten, verlor 14,5 Proc.; der Gewichtsverlust stieg nur auf 13,2 Proc., wenn es einige Stunden lang bei 320° F. (160° C.) erhitzt wurde.

Ich habe wiederholt diese Versuche in Betreff des Wassergehalts der lufttrocknen Substanz angestellt, da ihre Resultate von den Stenhouse'schen über das Aloïn abweichen.

Dessen Aloïn ($C^{34}H^{19}O^{15}$ nach alter Schreibweise) verliert nur 2,69 Proc. Wasser, wenn es einige Stunden bei 212° F. getrocknet wird, aber nicht 11 bis 12 Proc., wie mein Aloïn aus Zanzibar-Aloë.

In Betreff der Elementarzusammensetzung stimmt mein wasserfreies Zanzibar-Aloïn mit dem Stenhouse'schen krystallisirten Hydrate so nahe als möglich. Er giebt die folgenden Zahlen für sein im Vacuum getrocknetes Aloïn. (Phil. Magaz. XXXVII (1851) 481 et seq. Gmelin's Chemie, VII (1866) 1370).

		berechnet	gefunden I	gefunden II
C^{34}	204	59,47	59,39	59,24
H^{19}	19	5,54	5,97	5,79
O^{15}	120	34,99		
	343	100,00.		

Andrerseits lieferten mir 0,2108 Grm. Aloïn, von Herrn Histed aus Zanzibar-Aloë bereitet, die ich 3 Tage lang über Schwefelsäure trocknete, bis ihr Gewicht sich nicht weiter verminderte, 0,4576 Grm. CO^2 und 0,1128 Grm. Wasser, d. h. dieses Aloïn enthält 59,2% C. und 5,94% H.

Unter Annahme der neuen Atomgewichte haben wir:

		berechnet	Stenhouse im Mittel	Flückiger
C^{34}	408	59,47	59,32	59,20
H^{38}	38	5,54	5,88	5,94
O^{15}	240	34,99	34,80	34,86
	686	100,00	100,00	100,00.

Aber Stenhouse nimmt in seinem Aloïn ein Molekül Wasser an und bezeichnet es dann durch die Formel $C^{34}H^{36}O^{14} + H^2O$, während meine Analyse sich auf ein Aloïn bezieht, das ich nach einer sorgfältigen Trocknung über Schwefelsäure als wasserfrei betrachte. Bei der Hitze des Dampfbades sind noch 3 Proc. hinweggegangen, aber ich halte dafür, dass dieser Verlust von einer Zersetzung herrührt, da die Substanz dabei eine etwas dunklere Färbung annimmt.

Diese Bedenken werden durch die obigen Feststellungen bestätigt, welche zeigen, dass lufttrocknes Zanzibar-Aloïn über Schwefelsäure 11 bis 12 Proc. an seinem Gewicht verliert. Wenn wir annehmen, wozu wir wohl berechtigt sind, dass dieser Verlust aus Wasser besteht, so können wir dem lufttrocknen Zanzibar-Aloïn die Formel $C^{34}H^{38}O^{15} + 5H^2O$ zutheilen, welche 11,59 Proc. Wasser verlangt, eine Zahl, die mit meinen Versuchen gut stimmt.

Es gelang mir nicht, aus Zanzibar-Aloïn das krystallinische Bromproduct (Bromaloïn) darzustellen, welches nur aus Barbados-Aloïn zu erhalten ist.

Die Reaction der Salpetersäure auf beide Aloïne ist unterscheidend, — mit der letzteren entsteht eine tiefrothe Farbe, welche nicht durch erstere und nicht bei Nataloïn erscheint.

Alle diese Thatsachen führen zu der Ueberzeugung, dass das Aloïn aus Zanzibar-Aloë nicht allein vom Nataloïn verschieden ist, sondern auch von dem Aloïn aus Barbados-Aloë, welches die Herrn Smith zuerst erhielten.

Ich habe dessenungeachtet es noch nicht für passend gehalten, dem Aloïn aus Zanzibar-Aloë einen anderen Namen zu geben, da ich weitere Untersuchungen darüber für nöthig halte.

Unter allen Umständen ergiebt sich aus den vorliegenden Thatsachen mit Sicherheit, dass in den Aloësorten mehr als ein krystallinisches, bitteres und farbiges Princip vorkommt.

Erfahrungen bei Apothekenrevisionen.

Von F. Schrage, Apotheker in Pewsum.

1) Magnesia hydrico-carbonica und M. usta finden sich sehr häufig mehr oder weniger eisenhaltig, ein Umstand, welcher bei Einkauf der ersteren Beachtung verdient.

2) Es finden sich sehr häufig Zwei-Centigrammstücke von grösserem Umfange als dem der Fünf-Centigrammstücke: kein Practiker wird verkennen, dass in diesem Verhalten eine bedenkliche Veranlassung zu Verwechslungen liegt.

3) Gute Säulentarirwagen kommen nicht selten nach verhältnissmässig kurzem Gebrauch in nicht hinreichend empfindlichem Zustande vor, während hängende Tarirwagen nach vielen Jahren täglichen Gebrauchs gewöhnlich gut gefunden werden. Es liegt hinreichendes Material vor zur Begründung der Annahme, dass die Ursache dieser Erscheinung darin zu suchen ist, dass eine vollständig lothrechte Stellung der Säulenwage entweder von vorn herein übersehen oder im Drange des Geschäfts nicht immer überwacht wird.

So entsteht grössere Reibung und mit ihr sofort sowohl geringere Empfindlichkeit, als auch raschere Abnutzung.

4) Ein durch sein Verhalten gegen Alkohol sofort zweifelhafter Orlean, bezogen von einem geachteten Handlungshause, gab bei näherer Prüfung folgendes Resultat.

20 Theile der bezogenen Orleana humida gaben nach dem Trocknen im Dampfbade 9,3 trockenen Rückstand: der letztere, mit Wasser behandelt, hinterliess 3,5 in Wasser nicht lösliches Sediment.

Anderntheils gaben 3 Theile des vorhingenannten, im Dampfbade getrockneten Orleans nach oft wiederholter Extraction und Auswaschung mit Alkohol einmal 2,24, ein zweites Mal 1,97, im Mittel also 2,15 in Alkohol unlöslichen Rückstand.

Dieser wenig gefärbte Rückstand verhielt sich durchaus wie Gummi arabicum, gefärbt durch ein sehr feines, in Wasser

nicht lösliches Sediment von kaum wägbarer Menge. Man hat hier also einen Orlean vor sich, der, getrocknet, nur zu einem Drittel aus dem in Alkohol löslichen Farbestoff, zu zwei Dritteln aus Gummi besteht.

Ueber Charta nitrata.

Von A. Hirschberg in Sondershausen.

Dieses gegen eine gewisse Art von Asthma als Heil- und Hausmittel vielfach gebräuchliche Papier hat Verf. eine lange Reihe von Jahren hindurch im Privatgebrauch zu erproben Gelegenheit gehabt, bei Bereitung desselben aber statt des Kali nitricum das weniger rasch verpuffende Natrum nitricum und zwar zu 2,0 Grm. auf einen Bogen Papier verwendet. Statt weissen Druckpapiers wurde mit grösserem Erfolg das röthliche, mit Wolle gemischte, in Sechstel-Bogen getheilte Löschpapier gebraucht und das derart getheilte mit der Salzlösung getränkte Papier ohne Anwendung künstlicher Wärme im Schatten getrocknet; im anderen Falle häuft das Salz sich an den Rändern des Papiers an und statt des ruhigen Verglühens erfolgt ein von Detonation und Flammen begleitetes Verbrennen desselben.

Das trockne Papier wird, wenn es in Gebrauch gezogen werden soll, mehrfach gefaltet und zu einer möglichst festen Lunte zusammen gedreht, deren Festigkeit durch Umschnüren mit salpetrisirten Baumwollenfäden vermehrt werden kann. Beim Verbrennen stützt man diese Lunten durch ein Gestell von dünnem Eisendraht, welches man auf einer feuerfesten Unterlage aufstellt und athmet den sich aus dem Verglühen der Lunte entwickelnden Rauch in einem mindestens die Körperlänge des Patienten betragenden Abstand ein. Ein Sechstel-Bogen des Papiers reicht, wenn anders das Mittel überhaupt angezeigt ist, und bei Ansatz des Asthmas sofort angewendet wird, in der Regel, unter Erregung einer gelinden Narkose, aus, um das Asthma wirksam zu coupiren. Die Drahtstütze

verhindert die bei einer soliden Unterlage der Lunte stets erfolgende theilweise Condensation des Rauchs, durch welche derselbe übelriechender wird.

Bevor die Herren Vohl und Eulenberg ihre schönen Untersuchungen über die physiologische Wirkung des Tabaksrauches veröffentlicht hatten, hat man als Ursache der Wirkung des Salpeterpapiers wohl die hierbei aus der Zersetzung der Salpetersäure resultirende niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs mit als solche angesprochen.

Nach diesen Untersuchungen aber darf wohl nicht bezweifelt werden, dass die Wirkung dieses Mittels auf die der beim Verglühen des Papiers sich bildenden Picolinbasen zurückzuführen sei.

In der citirten Arbeit wird auch nachgewiesen, dass in dem Rauch der Stengel von Datura Stramonium, einem altbekannten Mittel gegen Asthma, kein Daturin, sondern Pyridinbasen enthalten sind.

Chemische Notizen.

Von Dr. Emil Pfeiffer aus Jena.

1) Ueber antimonhaltiges Blei (Plomb antimonié).

Legirung des Schwefelsäurereservoirs der auf Luftverdünnung beruhenden Eisapparate von Carré. (Es giebt auch ein System, dessen Wirkung auf der Destillat. von Ammoniakflüssigkeit beruht.)

Sie besteht nach meiner Analyse aus:

95,07 pr. Cent. Blei und
4,93 „ „ Antimon.

Der Zusatz von Antimon ist hier geschehen, um dem Blei mehr Härte zu geben, da unter Andern die Einflussmündung des Schwefelsäurereservoirs mittels eines aus dem gleichen Metallgemisch bestehenden Stöpsels hermetisch verschlossen werden muss, und wird der Zweck recht gut erreicht.

2) Stanniol aus einer französischen Werkstätte, lieferte bei der Analyse:

99,85 pr. Cent. Zinn und
0,15 „ „ Antimon.

3) Ueber Antimon als Grund der Durchdringung (Durchlöcherung) und des Auslaufens der Schmelztiegel einer Glashütte Nordfrankreichs.

Die Besitzer jener Glashütte glaubten den Grund des Auslaufens ihrer Tiegel in einer Verunreinigung der angewendeten Soda suchen zu müssen, da mit schwefels. Natron an Stelle der Soda dieses Durchbohren nicht eingetreten war und bekam ich desshalb Stücke eines solchen Tiegels zur näheren Untersuchung zugesandt. Die circa 4 Centim. starken und gut gebrannten Tiegelwände, waren an der Ausflussstelle trichterförmig bis zur halben Dicke zum Schmelzen gekommen und befand sich dort eine schwarzgrün gefärbte Glasmasse, von deren tiefliegendem Punkte aus ein rundes Loch im Durchmesser von $^1/_2$ bis 1 Cent. Durchmesser bis nach Aussen führte. An dieser äussern Seite nun fand sich ein Ueberzug eines weissen Emails, dem schon durch Kochen mit Salzsäure bedeutende Mengen Antimon entzogen werden konnten.

Beim Zerschlagen eines andern Stückes wurden nun sogar Kugeln metallischen Antimons von bis zu $^1/_4$ Cent. Durchmesser aufgefunden, die fast bis an die Aussenfläche des Tiegels vorgedrungen waren und immer eine kegelförmig verbreitete, dunkelgrün bis schwarz gefärbte Glasmasse hinter sich zurückgelassen hatten.

Die von Eisenoxydul schwarz gefärbte Glasmasse, die ganz auffällig von der farblosen, den übrigen Glasstücken innen anhängenden Glasmasse abstach, enthielt nur sehr geringe Mengen Antimon, hingegen war die aussen rings um das Loch verbreitete weisse Masse wesentlich ein Antimon-Email.

Die Herren hatten also ihrer Glasmasse eine Antimonverbindung zugesetzt, was sie auch später zugegeben haben.

Durch den Einfluss des kohlensaur. Natrons und vielleicht organischer Zusätze war dieses Metall regulinisch ausgeschieden worden; da es nun vermöge seiner Schwere sich nicht an die Oberfläche erheben konnte, um dort den zu seiner Oxydation nöthigen Sauerstoff zu finden, hatte es diesen zuvörderst dem in den Tiegelwänden enthaltenen Eisenoxyd entzogen, dasselbe zu Eisenoxydul reducirend. Durch die hierbei erzeugte Wärme schmolz die Tiegelmasse selbst mit der Glasmasse unter Bildung jenes schwarzen Glases zusammen. Das Metall durchbohrte nun da, wo die Kugel noch gross genug war, die übrigbleibende Wandstärke und verbreitete sich, aussen angekommen, als weisses, Antimonsäure und Antimonoxyd haltendes Email.

4) Sel Boergrave,

eine belgische Specialität: eine grobzerriebene Salzmasse von verwittert krystallinischem Ansehn, von der circa 60 Grm. in einer Schachtel mit Gebrauchsanweisung auf den Deckel aufgedruckt für 75 Centimes (circa 6 Sgr.) verkauft werden.

Dieses kaffeelöffelweise in einem Glase Wasser zu nehmende Salz gab mir bei seiner Analyse:

50,93 pr. Cent.	Wasser	=	6,9 Aequiv.
32,64 „ „	Schwefelsäure	=	1 „
16,32 „ „	Magnesia	=	1 „
99,89 pr. Cent.			

0,09 „ „ Eisenoxyd waren unlöslich aus der neutralen Lösung abfiltrirt worden und offenbar nur zufällige Verunreinigung von der Oberfläche des zum Zerkleinern benutzten eisernen Mörsers herrührend.

Das Salz bestand also offenbar nur aus krystallisirter schwefelsaurer Magnesia. Später habe ich in einer andern Apotheke Belgiens ein Product gefunden, dem circa 2—3 pro Cent. Citronensäure zugesetzt waren. Nach eingezogener Erkundigung erfuhr ich noch, dass es eigentlich durch Zusatz von circa 1 pr. Cent. Chlornatrium, 2 pr. Cent. schwefelsaurem Kali und etwas Zucker bereitet werden sollte.

Ueber Veränderungen des Trinkwassers.

Von Julius Müller, Apotheker in Breslau.

(Vorgetragen in der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur, Naturwissenschaftliche Section, am 25. October 1871.)

Im Frühjahr dieses Jahres, als vereinzelte Fälle von Fleckentyphus in Breslau auftraten, wurde ich von dem dirigirenden Arzte des Allerheiligen-Hospitals Herrn Geheimrath von Pasteur bewogen, die Trinkwässer, von denen die Erkrankten getrunken, chemisch und mikroskopisch zu untersuchen, um dadurch möglichenfalls zu constatiren, ob das Trinkwasser als Herd der Ansteckung zu betrachten, oder aber, ob es in irgend welchen Zusammenhang mit den Erkrankungen zu bringen sei. Ich ergriff um so lieber diese Arbeit, als die Trinkwasser-Frage Breslau's eine stets brennende ist; freilich gebrach es mir an Zeit, dieselbe im Allgemeinen mit der Ausführlichkeit zu behandeln, die nöthig ist, um sie zu einem einigermaassen befriedigenden Abschluss zu bringen — hierzu müssten die Brunnen aller Strassen in kürzeren Zwischenräumen und zwar zu gleicher Zeit quantitativ untersucht werden; — immerhin aber bin ich zu der Ansicht gelangt, dass das Trinkwasser den Herd des Fleckentyphus nicht abgegeben habe.

Ich beschränkte mich bei der Untersuchung selbst auf quantitative Bestimmung des Gesammt-Rückstandes, der Schwefelsäure, der organischen Substanzen, vor Allem aber der Salpetersäure und des Ammoniaks, d. h. der Stoffe, die ursprünglich nicht im Wasser, sondern erst in Folge thierischer und menschlicher Auswurfsstoffe, von denen der die Brunnen umgebende Boden imprägnirt ist, in das Trinkwasser gedrungen sind. War die Menge der Salpetersäure und des Ammoniaks, die ich — auch in den am meisten davon enthaltenden Wässern — fand, eine gewiss nur geringe, so darf doch nicht vergessen werden, dass diese beiden Verbindungen, namentlich die letztere, bei Bildung aller Organismen eine grosse Rolle spielen. —

Das Ammoniak bestimmte ich nach Nessler; es wurden 3 Liter Wasser mit Kalihydrat versetzt, eine genügende Menge Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung zugefügt, der dadurch entstandene Niederschlag mit Natronhydrat und Schwefelnatrium destillirt, das entweichende Ammoniak in Salzsäure geleitet und das gebildete Chlorammonium durch Platinchlorid bestimmt; eine Methode, die bei einiger Uebung schnell und sicher zum Ziele führt. — Die Salpetersäure bestimmte ich nach Marx vermittelst einer genau gestellten Indigolösung. Ist diese Methode auch nicht absolut genau, so giebt sie doch sicher, wenn man die Indigolösung sich selbst gestellt hat, die zu erreichende Farbe also genau kennt, gewiss sehr annähernd richtige Resultate. — Die organische Substanz bestimmte ich nach Trommsdorf durch Reduction des übermangans. Kalis in alkalischer Flüssigkeit.

Zur Untersuchung gelangten 10 Wässer der verschiedensten Gegenden der Stadt; aus allen wollten die Erkrankten getrunken haben. Ich bezwecke nicht, hier die genauen Zahlen der gefundenen Mengen obengenannter Substanzen anzugeben; ich will nur anführen, dass die betreffenden Wässer nach ihren Bestandtheilen zu den verschiedensten der Stadt gehörten. So gab das Wasser des Ritterplatzes — eines der besten Trinkwasser, die Breslau hat, im Liter 0,5 Grm. Abdampfungs-Rückstand; die anderen schwankten zwischen 0,5 — 1,948 Grm. Rückstand. Die Menge der organischen Substanz war ganz variabel; es wurden auf 1 Liter 2 Milligrm., 3,5 Milligrm., 9,8 Milligrm. und mehr übermangansaures Kali verbraucht. Ebenso verschieden war der Gehalt an Schwefelsäure; er variirte zwischen 0,04 bis 0,29 im Liter. Auch die Ammoniak- und Salpetersäure-Menge waren ganz verschieden; eines der Wässer war fast frei an Ammoniak, andere enthielten im Liter bis 0,00553; der Salpetersäure-Gehalt schwankte zwischen 0,007 — 0,25 Grm. im Liter. —

Vergleicht man übrigens die Mengen der Salpetersäure und des Ammoniaks in den verschiedenen Wässern, so fällt sofort die Thatsache in die Augen, dass, je grösser der Gehalt an Salpetersäure, um so geringer der an Ammoniak;

und umgekehrt, je grösser der Gehalt an Ammoniak, um so geringer der an Salpetersäure. Es lässt sich dies Factum dadurch leicht erklären, dass das Ammoniak, in welcher Verbindung der Stickstoff vermittelst der Kloaken zuerst in den Boden gelangt, nach und nach beim Sickern durch das Erdreich sich zu Salpetersäure oxydirt. Hierbei sei noch erwähnt, dass durchschnittlich die Wässer des rechten Oderufers der Stadt Breslau alle reicher an Ammoniak, dagegen ärmer an Salpetersäure, die des linken Oderufers reicher an Salpetersäure, dagegen ärmer an Ammoniak sind. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Bodenbeschaffenheit: das linke Oderufer besteht namentlich aus derbem kiesigen Sande, ein Material, welches der atmosphärischen Luft reichlich Gelegenheit zur Oxydation bietet, das rechte Oderufer dagegen aus mit thonigem Schlamm begleitendem Schliefsand. —

Vergleicht man nun die hier bei der Fleckentyphus-Frage in Betracht kommenden Trinkwässer in ihren chemischen Bestandtheilen, so ergiebt sich, dass nicht die geringste Uebereinstimmung zu finden ist, und dass unter ihnen die besten wie die schlechtesten Wässer Breslau's erscheinen. War es auch eine Unmöglichkeit, durch die chemische Analyse den etwaigen Ansteckungsstoff zu finden, so wäre es doch denkbar gewesen, falls dieser wirklich im Wasser sich befinde, irgend eine Uebereinstimmung der chemischen Bestandtheile nachzuweisen. Ich ging dabei von der Ansicht aus, dass der betreffende Ansteckungsstoff, ähnlich wie gewisse Pflanzen z. B. nur auf Kalkboden gedeihen, ebenfalls gewisse anorganische Substanzen zu seiner Entwicklung nöthig habe. Diese Annahme hat sich nicht bestätigt, da die chemischen Bestandtheile der betreffenden Wässer in keinerlei Zusammenhang zu bringen sind. — Immerhin wäre es wohl gewagt, in Folge dessen behaupten zu wollen, das Trinkwasser könne unmöglich den Ansteckungsstoff enthalten; muss doch hierüber in erster Reihe das Mikroskop zu Rathe gezogen werden. Ich habe dasselbe fleissig benutzt, bin aber in dem Erkennen der kleinen Organismen doch zu unsicher, um darin irgend etwas Entscheidendes aufstellen zu können; nur soviel kann ich

sagen, dass ich mit Ausnahme des zur Zeit der Untersuchung trüben Wassers einer einzigen Strasse „der Grossen Rosengasse Nr. 12,“ wo Bacterien und Monaden sicher zu erkennen waren, in den anderen Wässern nichts irgend Auffallendes, ja nichts Lebendes gesehen habe. —

Erscheint es nach diesen Untersuchungen als höchst unwahrscheinlich, dass das Trinkwasser den Ansteckungsstoff enthalten solle, so wird es fast zur Unmöglichkeit, wenn man bedenkt, dass bei den wenigen diesmal in Breslau aufgetretenen Fleckentyphus - Fällen angenommen werden müsste, gerade nur die ungefähr 12 Brunnen, von denen die Erkrankten getrunken, hätten den betreffenden Ansteckungsstoff enthalten und gerade nur die wenig Erkrankten hätten den geeigneten Boden zur Entwickelung des Contagium dargeboten. Erfährt man nun noch, dass Leute, die in der erwähnten Grossen Rosengasse 12, woselbst auch einige Erkrankungen vorgekommen sind, ihre Schlafstelle haben, vielleicht nie, sicher aber nicht aus dem da befindlichen Brunnen Wasser trinken, so wird oben aufgestellte Behauptung noch mehr bestätigt. —

Nichts destoweniger unterschätze ich die Wichtigkeit eines guten Trinkwassers; im Gegentheil müsste die Polizei — namentlich bei Anlage neuer Brunnen, die in grossen Städten ja stets unweit der Kloaken angelegt werden müssen, auf's Sorgfältigste für ausreichende Umkleidung von Kies, Kohle etc., sowie für gute Cementation sorgen. —

Einmal mit der Wasserfrage beschäftigt, verfolgte ich dieselbe weiter. Ich liess die betreffenden genau analysirten Wässer, Anfang Mai geschöpft, in offenen, nur mit der Glasplatte lose verschlossenen Gefässen dem Lichte ausgesetzt stehen. Sie blieben bis auf grösseren oder geringeren Absatz von Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Kalk unverändert bis Anfang Juli. Der Grund hierfür liegt in dem so selten gehabten Sonnenschein; denn als Anfang Juli die Sonne lebhaft auf die Wässer einwirkte, zeigte sich bald Bildung von Organismen. Die Wässer wurden meist zuerst trüb, setzten nach und nach immer mehr und mehr grüne, resp. braune

Substanzen am Boden ab, bis endlich die Vermehrung derselben aufhörte und das über dem Bodensatz befindliche Wasser wieder völlig klar wurde. Hierbei beobachtete ich, dass in den an Ammoniak reichen Wässern die angeführte Veränderung zuerst sichtbar wurde. —

Betrachtet man mit blossen Augen die gebildeten, auf dem Boden befindlichen Organismen, so fällt Jedem sofort die Mengen- und Farben-Verschiedenheit auf. Von den drei Wässern, die ich der Gesellschaft vorgezeigt, ist der Bodensatz des ersten Wassers der unbedeutendste, braun und dicht; der des zweiten Wassers erheblicher, grünlich braun und voluminöser, der des dritten der grösste und dunkelgrün.

Untersucht man jeden einzelnen Bodensatz mit dem Mikroskop, so findet man, abgesehen von Infusorien, die in allen vorhanden, dass der braune des ersten Wassers lediglich aus Diatomeen mit braunem Inhalt besteht, grüne pflanzliche Gebilde sind nicht vorhanden; der grünbraune Bodensatz des zweiten Wassers zeigt auch viele Diatomeen, es sind aber auch sehr erhebliche Mengen grüner pflanzlicher Gebilde „Protococcus“ bemerkbar; der dunkelgrüne Bodensatz des dritten Wassers endlich zeigt überwiegende Bildung der grünen einzelligen Alge im Vergleich zum Vorkommen der Diatomeen. Frag ich mich nun nach einem Grunde dieser verschiedenen Mengenentwicklung der chlorophyllreichen Alge, so kann ich denselben nur in dem verschiedenen Ammoniak-Gehalt der Wässer finden, um so mehr als ich beobachtete, dass mit der Beendigung der organischen Entwicklung alles Ammoniak aus dem Wasser verschwunden war. Ich glaube, dass der Stickstoff zur Bildung des stickstoffhaltigen Chlorophylls nur vom Ammoniak, nicht aber, wie ich gleich nachweisen werde, von der Salpetersäure hergenommen wird; ist das Ammoniak verbraucht, so hört die weitere Entwicklung auf. Das erste Wasser, das so gut wie frei von Ammoniak ist, zeigt gar keine Bildung chlorophyllhaltiger Algen, ja auch die Diatomeen sind nicht grün; bei dem zweiten Wasser, das in 1000 C.C. 0,00087 Grm. Ammoniak enthielt, finden wir neben Mengen von Diatomeen

grüne Protococcus-Arten; bei dem dritten Wasser endlich, das in 1000 C.C. 0,0053 Grm. Ammoniak ergab, ist die Bildung der grünen Alge eine ganz bedeutende. Mir wird es schwer, diese Beobachtungen dem reinen Zufall zuzuschreiben, um so mehr, als die Wässer dicht neben einander standen. Hoffentlich kann ich im nächsten Sommer, in welcher Zeit die Sonne diese Versuche so begünstigt, meine Behauptung, dass also die Bildung der chlorophyllhaltigen Organismen im Zusammenhang mit dem Ammoniakgehalt steht, aufrecht erhalten. Eine Bestätigung dafür habe ich in dem der Sonne ausgesetzten Oderwasser des Breslauer neuen Wasserhebewerkes gefunden. Dasselbe ist fast absolut frei von Ammoniak und es haben sich in der That keine chlorophyllhaltigen Algen entwickelt.

Endlich will ich hierbei noch erwähnen, dass, wenn bei der Entwickelung der Organismen, wie ich schon angeführt, aus allen Wässern das Ammoniak verschwunden ist, der Gehalt an Salpetersäure dagegen sich nicht im Geringsten verändert hat. Die Wässer zeigen sämmtlich noch jetzt ganz dieselbe Menge Salpetersäure, als an dem Tage, wo ich sie der Sonne ausgesetzt; der Stickstoff der Salpetersäure also ist zur Bildung der niederen Organismen nicht verbraucht worden. —

Hieran anschliessend, berichtete ich der Gesellschaft über 5 angestellte Versuche, die beweisen sollen, welchen Einfluss die in der Luft befindlichen Sporen bei Bildung der sich im Wasser entwickelnden Organismen haben, und dass auch hier die sich auf geeignetem Boden entwickelnden kleinen Organismen der Luft durch Baumwolle zurückgehalten werden. Bei allen fünf Versuchen wurde am 25. August aus ein und demselben Brunnen geschöpftes Wasser, das ziemlich reich an Ammoniak wie Salpetersäure war, verwendet.

Zum ersten Versuch wurde das Wasser in einem mit einer Glasplatte lose bedeckten Glase, direkt wie es vom Brunnen genommen, der Sonne ausgesetzt. Schon am vierten Tage zeigten sich die ersten Anfänge grüner Organismen, die sich bis Mitte September vermehrten. Um diese Zeit

hörte die Weiterentwickelung auf; gleichzeitig war alles Ammoniak aus dem Wasser verschwunden, die Menge der Salpetersäure aber nach wie vor dieselbe. —

Der zweite Versuch wurde so angestellt, dass das Wasser vor dem Einfüllen in das lose bedeckte Glas eine halbe Stunde lang lebhaft gekocht wurde; hier also waren sicher die im Wasser befindlichen Sporen getödtet. Dabei sei erwähnt, dass das Wasser bei dem Kochen ungefähr $^2/_3$ seines Ammoniak-Gehaltes verloren hatte. Ebenfalls der Sonne ausgesetzt, zeigten sich bei diesem Wasser nach sechs Tagen die ersten Anfänge der organischen Entwickelung; Mitte September war auch hier dieselbe beendet. Die entwickelten Organismen konnten nur von den in der Luft enthaltenen Sporen herrühren. Unter dem Mikroskop zeigten sich die gebildeten Organismen identisch mit den im nicht gekochten Wasser entstandenen und zwar waren es ausser Infusorien „Protococcus-Arten und Diatomeen," nur war die Menge der grünen Alge eine bei Weitem geringere, als wie bei dem nicht gekochten Wasser. Es bestätigt dies meine oben mitgetheilte Beobachtung, da ja in der That das gekochte Wasser weit weniger Ammoniak enthält, als das nicht gekochte. —

Zum dritten Versuche wurde in einem ungefähr $^1/_4$ Liter fassenden Kolben mit langem Halse wenig destillirtes Wasser gebracht und dies so lange gekocht, bis aus dem Kolben alle Luft verdrängt war, hierauf der Hals mit einem Kautschuk-Pfropfen luftdicht verschlossen. Am Brunnen selbst wurde nun der Pfropfen unter Wasser, das jetzt natürlich in den luftleeren Kolben hereinstürzte, heruntergenommen, der Hals sofort mit vorher durch Kochen in Weingeist gereinigter Baumwolle lose gefüllt und nun das Wasser ebenfalls der Sonne ausgesetzt. Nach 5—6 Tagen zeigten sich auch hier die Anfänge der organischen Entwickelung, die sich bis Mitte September erheblich vermehrten. Es sind dies, wie ich mich durch einen anderen ebenso angestellten Versuch überzeugt habe, ausschliesslich chlorophyllhaltige Protococcus-Arten ohne irgend welche Diatomeen. Die hier eingetretene Entwickelung

muss, wenn in der That die Baumwolle die in der Luft enthaltenen Sporen zurückhält, lediglich von den im Wasser schon vorhandenen Sporen herrühren. —

Zum vierten Versuch wurde ebenfalls in einen Kolben, auf dessen Hals ich eine zweimal rechtwinklig gebogene, an beiden Seiten offene Glasröhre luftdicht aufgesetzt, etwas destillirtes Wasser gebracht und dasselbe bis zur Austreibung der Luft im Kochen erhalten; dann wurde die äussere Oeffnung der Röhre in schon eine halbe Stunde lang gekochtes Wasser während des Siedens getaucht. Das kochende Wasser stieg nun in dem Maasse, als die Wasserdämpfe im Kolben sich abkühlten, in den Kolben. Sobald derselbe voll war, wurde sofort der Hals mit ebenfalls vorher gereinigter Baumwolle gefüllt, und das Wasser der Sonne ausgesetzt. Das Wasser ist noch jetzt ebenso klar wie vorher, es haben sich absolut keine Organismen entwickelt. Die in dem Wasser enthaltenen Sporen sind also durch das vorhergegangene Kochen völlig getödtet und die in der Luft vorhandenen in der That durch die lose aufgesteckte Baumwolle völlig zurückgehalten worden. —

Der fünfte Versuch endlich wurde wie der vierte angestellt, nur schmolz ich hier, nachdem das kochende Wasser in den Kolben gestiegen, die äussere Oeffnung der Glasröhre zu. Selbstverständlich konnte hier eine organische Entwickelung nicht eintreten und ist auch nicht eingetreten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Bildung der Organismen beim Stehenlassen unserer Trinkwässer theils von den schon im Wasser befindlichen, theils von den durch die Luft in dasselbe gelangten Sporen herrührt; dass die vermittelst der in der Luft enthaltenen Sporen gebildeten Organismen dieselben sind, wie die bei Abschluss der Luft, wo nur Diatomeen nicht entstehen, sich bildenden; dass die im Wasser befindlichen Keime beim Kochen getödtet und die in der Luft enthaltenen durch Baumwolle zurückgehalten werden. —

Praktisch verwerthen will ich diese Versuche im künftigen Sommer, wenn die Sonne die Versuche begünstigt,

insofern, als ich durch die so sehr gerühmten Kohlenfilter filtrirtes Brunnenwasser sofort in der beschriebenen Weise in einen Kolben bringen und, mit gereinigter Baumwolle bedeckt, der Sonne aussetzen werde. Sind, wie behauptet wird, in der That die Sporen durch das Filtriren zurückgeblieben, so könnte, wie beim gekochten Wasser, keine organische Entwickelung in diesem Wasser entstehen. Wäre dies doch der Fall, so gingen also die Sporen durch die Kohle durch, das Filtriren selbst hätte nur einen geringen Werth. —

Um endlich synthetisch nachzuweisen, ob die im Trinkwasser sich bildenden Organismen mit den chemischen Bestandtheilen desselben in irgend welchem Zusammenhang stehen, oder ob dieselben rein dem Zufall zuzuschreiben sind, habe ich Anfang Septembers verschiedene Flaschen mit chemisch reinem, destillirten Wasser, in welches ich, dem Gehalt der Trinkwässer angemessen, in die eine Flasche salpetersaures Ammoniak, in die andere salpetersaures Kali, in die dritte kohlensaures Ammoniak, in die vierte phosphorsaures Natron und in die fünfte Chlornatrium gebracht, der Sonne ausgesetzt.

Es zeigte sich trotz des lebhaften Sonnenscheines bis Ende September absolut keinerlei Bildung irgend welcher, weder thierischer noch pflanzlicher, Organismen. Die in der Luft enthaltenen Sporen hatten also trotz des vorhandenen Ammoniaks, der Salpetersäure etc. in den Wässern keinen keimungsfähigen Boden gefunden; es muss in Folge dessen in den Trinkwässern doch noch etwas Andres vorhanden sein, was die Entwickelung der Sporen begünstigt. — Um die hingestellten destillirten Wässer nun den Trinkwässern ähnlicher zu machen, fügte ich zu jedem etwas kohlensauren Kalk, gelöst in Kohlensäure, zu; bis heute ist aber trotz dieses Zusatzes eine Entwickelung von Organismen nicht erfolgt. Im nächsten Sommer werde ich mit diesen Versuchen fortfahren, werde in jedes der Wässer eine kleine Menge irgend welcher organischen Substanz zufügen

und sehen, ob dadurch vielleicht die Sporen der Luft zum Keimen veranlasst werden. In jedem Falle erstatte ich über die gewonnenen Resultate Bericht.

J. M.

In Betreff der eben besprochenen Verhältnisse verdient nachgelesen zu werden: L. Pasteur, Mémoire sur les corpuscules organisées, qui existent dans l'atmosphère; examen de la doctrine des générations spontanées. (Annales de chimie et de physique III. sér., tome 64, pag. 5—110; 1862.) Ein Auszug dieser Abhandlung findet sich im Journ. f. prakt. Chem. 1862, Bd. 85, S. 465—472 und in Kopp-Will's Jahresb. f. 1861. (Giessen 1863.) S. 159—163.

H. Ludwig.

Der Erstarrungspunkt des Broms

(des wasserfreien)

liegt nach Heinrich Baumhauer bei — 24°,5 Cels. Das feste Brom erscheint als eine rothbraune (nicht bleigraue) krystallinische Masse.*) Danach ist auch die Angabe in Nr. 1 (3. Jan. 1872) des chemischen Centralblatts zu berichtigen, nach welcher dieser Punkt bei 24°,5 liegen soll.

H. L.

---

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin. 4. Jahrg. Nr. 17. S. 927 vom 11. Dec. 1871.

II. Chemische Technologie.

Ueber Chromotypie.

Von Dr. J. Schnauss in Jena.

Seit der Entdeckung der Photographie auf Papier durch Fox Talbot im Jahr 1839 glaubte man lange Zeit an die Unentbehrlichkeit der Silberverbindungen für diese Bilder. Auch in diesen Anschauungen brachten die letzten Jahre eine gewaltige Umwälzung hervor. Zwar wusste man schon seit 1841 durch die veröffentlichten Untersuchungen von Robert Hunt, dass man auch mit anderen Verbindungen Lichtabdrücke auf Papier erhalten könne und dem Chemiker waren viele Zersetzungen bekannt, welche das Sonnenlicht auf andere Stoffe ausübt. So gründet sich beispielsweise der erste Versuch Nicephore Nièpce's, des berühmten Entdeckers der Daguerreotypie (gleichzeitig mit Daguerre 1839), auf das Unlöslichwerden des Asphaltes durch das Licht (1814), und auch während der praktischen Verwendung der Papierphotographie wurden eine Menge verschiedener Salze als Ersatz des kostbaren Silbers vorgeschlagen, besonders Eisenoxyd-, Uranoxyd- und chromsaure Salze. Aber alle, mit alleiniger Ausnahme der chromsauren Salze, bewährten sich nicht in der Praxis. Durch letztere jedoch wurden neuerdings eine Reihe neuer Verfahren in die technische Photographie eingeführt, welche von höchster Wichtigkeit sind, und die man, als auf ein und demselben Principe beruhend, zweckmässig unter dem Namen Chromotypie begreift, zur Unterscheidung von der gewöhnlichen Photographie mit Silbersalzen.

Die chromsauren Salze werden ebensowenig, wie das salpetersaure Silberoxyd, an und für sich durch das Licht verändert; in Verbindung mit organischen Substanzen dagegen erleiden sie gleichzeitig mit den letzteren eine Veränderung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Man tränke ein Blatt gewöhnlichen Schreibpapiers mit einer starken Lösung von doppeltchromsaurem Kali oder Ammoniak, trockne dasselbe bei Lichtabschluss und setze es unter einem durchsichtig gemachten Kupferstich oder einem photographischen Glasbilde dem Sonnenlicht eine Zeitlang aus; es entsteht eine schwachbraune Zeichnung des Originals auf gelbem Grund. Legt man dieselbe in ein Gefäss mit Wasser, so löst sich allmählich die gelbe Farbe — das unzersetzt gebliebene doppeltchromsaure Kali — auf und es bleibt nur die schwachbraune Zeichnung zurück, natürlich in Licht und Schatten das umgekehrte Abbild des Originals. Die mit dem chroms. Salz auf dem Papier vorgegangene Zersetzung ist eine Reduction, doch nicht bis zu Cr^2O^3, sondern wohl mehr zu einer Art chromsaurem Chromoxyd, doch kann man dies der geringen Menge wegen nicht mit Sicherheit nachweisen. Einen ganz ähnlich gefärbten Niederschlag, das reine chromsaure Chromoxyd ($Cr^2O^3, CrO^3 + 9HO$) erhält man durch Zusatz von einfach chroms. Kali zu einer Lösung von Chromalaun. —

Mischt man die Lösung des doppeltchroms. Kali vor ihrem Auftragen auf Papier mit Gummilösung, Eiweis- oder Gelatinelösung, so lehrt nach erfolgter Exposition am Licht schon der Augenschein, dass das Bild bedeutend kräftiger, daher auch die Veränderung des Chromsalzes grösser ist. Zugleich hat die beigegebene organische Substanz, soweit sie vom Lichte getroffen worden, ihre Löslichkeit in Wasser eingebüsst. Gerade diese letztere Eigenschaft verleiht dem ganzen Vorgang seine Wichtigkeit für die Technik. Die Unlöslichkeit in Wasser ist so vollständig geworden, dass man „durch eine Mischung von Gelatine- oder Gummilösung und doppelt chroms. Kali leinene und baumwollne Stoffe, die man damit tränkt und dem Sonnenlicht

eine Zeitlang aussetzt, vollkommen wasserdicht machen kann."
(Musterzeitung, Jahrgang 20. S. 65).

Anfänglich der Meinung, dass die durch das Licht aus der Gummichromatlösung erzeugte, braune, unlösliche Substanz in einem Probierglas sich als ein Niederschlag abscheiden würde, suchte ich mir eine grössere Quantität davon zu verschaffen. Ich füllte zu diesem Zweck mehre Gläser mit dicker, klarer Gummilösung, die ich 1) mit $KO, 2CrO^3$ 2) mit $H^4NO, 3CrO^3$ und 3) mit reiner Chromsäure versetzte und sie sämmtlich mehre Tage hindurch dem directen Sonnenlicht exponirte. In keiner der Lösungen entstand jedoch ein Niederschlag, sie wurden nur mehr oder weniger braun und zähflüssig, die Cr^2O^3 enthaltende am stärksten; durch zugesetztes Wasser liessen sie sich sämmtlich leicht zu einer klaren, braunen Lösung verdünnen; Ammoniak bewirkt keinen Niederschlag darin; auf Zusatz desselben zu einer salpetersauren Lösung des Cr^2O^3, CrO^3, entsteht bekanntlich ein graugrüner Niederschlag von $Cr^2O^3 + 6HO$. Setzt man jedoch zu der gummösen Lösung des Kalibichromates einige Tropfen Schwefelsäure, so ist im Sonnenlicht binnen $^1/_2$ — 1 Stunde — ohne weitere Erwärmung — eine völlige Umwandlung der CrO^3 in Cr^2O^3 erfolgt und Ammoniak giebt einen graugrünen Niederschlag. Doch kann man diese Wirkung der SO^3 nicht dem Freiwerden der CrO^3 und deren Zersetzung unter Vermittelung der organ. Substanz durch das Licht zuschreiben, denn reine CrO^3, mit Gummi dem Licht exponirt, verhält sich fast nicht anders, wie die mehrfach chroms. Salze, während der Inhalt des Reagenzglases, welcher aus CrO^3 und Gummilösung bestand, ebenfalls durch Zusatz von ein paar Tropfen SO^3 zur raschen Verwandlung in Cr^2O^3 disponirt wurde.

Die prädisponirende Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Chromoxyd, unter Mitwirkung der organischen Substanz (Gummi, Leim) und des Lichtes zerlegen hier im Verein die Chromsäure. Die an die obere Wandung der Reagenzgläser gespritzten Theilchen der Gummichromatlösungen (ohne SO^3) zeigten dagegen eine ganz

deutliche grüne Farbe und waren in Wasser völlig unlöslich geworden. Es ergiebt sich hieraus, dass die Zersetzung durch das Licht bei dünnen Schichten viel vollständiger ist, eine Folge der orangegelben Farbe sämmtlicher Lösungen, welche bekanntlich alle chemischen Strahlen des Lichtes absorbirt, daher die Zersetzung eine nur ganz oberflächliche sein kann. Uebergiesst man das Fensterglas des photographischen Dunkelzimmers mit doppeltchroms. Kali und einem geeigneten Bindemittel, so können darin alle Operationen, ohne durch chemische Strahlen Schaden zu leiden, ausgeführt werden.

Als Absorptionsvermögen des chroms. Kalis — doch wohl des einfachen? — giebt der Prof. Sachs in Würzburg im Verlauf seiner Untersuchungen „über die Assimilationsthätigkeit der Pflanzen“ die Zahl 88,6 an, d. h. die Einwirkung des Sonnenlichtes auf Chlorophyll, durch eine Schicht chroms. Kalis dringend, ist = 88,6, nach der erzeugten CO^2 berechnet, während dieselbe bei reinem Wasser = 100 angenommen wird. Wie oben gesagt, muss die Absorptionsfähigkeit des $KO, 2\,CrO^3$ gegen chemisch wirksame Strahlen fast vollständig sein, auch besteht nach Lommel's Ansicht die Einwirkung des Lichtes auf Chlorophyll in der mechanischen Intensität des Lichtes — d. h. in der lebendigen Kraft der Aetherschwingungen — im Gegensatz zu der physiologischen und chemischen Intensität desselben.

Man möge diese kleine Abschweifung verzeihen!

In Bezug auf die Lichteinwirkung auf Gummichromatlösung in Reagenzgläsern stellte ich noch folgende Versuche an. Chromsäure, mit Zuckerlösung vermischt, färbte sich nur etwas dunkler rothbraun im Licht, bei Abschluss desselben blieb die Mischung lange Zeit unverändert. Ein Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure ändert nichts. Die rasche Verwandlung der CrO^3 im Licht, wenn sie mit Gummi und SO^3 vermischt wird, beruht daher nicht auf der Bildung einer zuckerartigen Substanz aus dem Gummi. Bei Lichtabschluss findet in der Mischung von SO^3, $KO, 2\,CrO^3$ und Gummi erst nach etwa 3 Stunden eine Bildung

von Cr^2O^3 statt. Am schnellsten erfolgt die Zersetzung des Kalibichromates im Licht, wenn es mit Glycerin gemischt und in dünner Schicht, etwa auf ein Uhrglas gegossen, demselben exponirt wird. Hier zeigt sich schon in wenigen Minuten eine tiefgrüne Färbung. Eine Fällung ist nicht zu bemerken, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak, da Glycerin bekanntlich die Fällung der Metalloxyde durch Alkalien verhindert. Die Zersetzung und Bildung von Cr^2O^3 geht so rasch und sichtbar vor sich, dass sich das Ganze wohl zu einem Collegienversuch eignen dürfte, um die Zersetzung der Bichromate durch das Licht zu demonstriren.

Die Wärmewirkung der Sonnenstrahlen kann man bei diesen Versuchen leicht ausschliessen, wenn man das Reagenzgläschen mit der Mischung in ein Glas mit kaltem Wasser stellt. Uebrigens lässt sich die Mischung von schwefels. Kupferoxyd-Kali und Glycerin nach Dr. Burgemeister sogar kochen, ohne reducirt zu werden, während diese Reduction im Sonnenlicht bald eintritt.

Werden feinpulverige und gegen die verschiedenen anzuwendenden Waschflüssigkeiten indifferente, d. h. unlösliche Körper, wie Kohlepulver u. dergl. mit der Gummi- oder Gelatinechromatlösung in passendem Verhältniss innig gemengt und auf Papier oder eine andere Unterlage aufgetragen, hierauf unter einem Negativ dem Lichte ausgesetzt, so geben sie ein Abbild desselben, weil sie durch das unlöslich gewordene Gummi u. s. w. an den vom Lichte getroffenen Stellen mit festgehalten werden. Aller Ueberschuss des Pulvers geht beim Waschen des Papiers in Wasser und sanftem Ueberstreichen mit einem Pinsel weg. Nimmt man Kienruss als Farbstoff, so erhält man die sogenannten Kohlebilder, welche, ursprünglich von Pounci entdeckt, mannigfache Modificationen und Verbesserungen erfuhren. In die Praxis sind diese Bilder, soviel mir bekannt, nur von Braun in Dornach eingeführt worden, dessen ausgezeichnete Stereoskopbilder in der ganzen Welt bekannt sind. Das Kohleverfahren eignet sich jedoch am besten für Photographien

in grossem Format, wozu es auch Braun vorzugsweise anwendet.

Eine derartige Mischung von Gummichromat und Kohlepulver (Lampenruss) liefert auch eine für gewisse Zwecke, z. B. für Etiquetten zu chemischen Gefässen und zum Zeichnen der Wäsche brauchbare Tinte, wie meine Versuche mich lehrten. Trifft man das Verhältniss der Mischung gut und setzt man das Geschriebene eine hinlängliche Zeit dem Sonnenlicht aus, so wird es für Wasser ganz unlöslich, und nur starke ätzende Flüssigkeiten vermögen die Tinte unter Mithülfe mechanischer Reibung nach und nach wieder zu entfernen. Durch eine Lösung von übermangansaurem Kali, welche man vorsichtig über die beschriebenen Stellen streicht, werden dieselben viel intensiver und in der Wäsche haltbarer, indem sich Manganoxyd darauf ausscheidet. Nur wird die Wäsche an den Stellen, wo obige Lösung sie berührt, gelblich. Nimmt man anstatt Kohlepulver andere gepulverte Farben, die chemischen Einflüssen möglichst widerstehen, z. B. Zinnober, so erhält man auch gefärbte Tinten. —

Um zu dem photographischen Verfahren zurück zu kehren, so erzielt man auf ähnliche Weise ferner noch eine Anzahl wichtiger technischer Verwendungen, indem man dem Kohlepulver Email- oder Porzellanschmelzfarben substituirt. Die Gummichromatlösung wird auf eine Glasplatte aufgetragen, nach dem Trocknen unter einem Transparentpositiv belichtet, und nun mit obiger, aufs feinste geschlämmten Farbe eingestäubt. Durch zartes Abpinseln wird jeder Ueberschuss der Farbe entfernt, die Schicht mit dickem nicht jodirten Collodium überzogen und mittels des jedem Photographen bekannten Verfahrens in Form eines Häutchens mit sammt dem Emailbild abgezogen. Dasselbe wird sodann auf Email oder Porzellan aufgelegt und nach dem Trocknen eingebrannt. Man erhält auf diese Art die bekannten, unveränderlichen Email- und Porzellanphotographien.

Auch die Photolithographie gründet sich auf den Gummichromatprocess. Das unter einem Negativ belichtete Chromatpapier bietet, wie oben bemerkt, nach dem Auswaschen

eine braune, positive Copie des letzteren auf weissem Grund dar, diese wird mit lithographischer Tinte unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln überzogen. Die Tinte haftet nur an den braunen Stellen und es bleibt nun noch das Uebertragen des schwarzen Tintebildes auf lithographischen Stein übrig, das jedem Lithographen bekannt ist, sowie auch die nachfolgende Behandlung des Steins bis zum Druck. Wird die mit lithographischer Tinte überzogne Zeichnung auf Zinkplatten oder andere Metallplatten übertragen, so erhält man die Photozinkographien u. s. w. Anfangs wurde die Photolithographie nach dem ersten, ursprünglichen Verfahren des Niecephore Nièpce mittels einer auf dem Stein aufgetragener, ätherischen Asphaltlösung und Belichtung der Asphaltschicht unter einem Negativ ausgeführt; das Bild trat während des Waschens der Asphaltschicht mit dem Lösungsmittel hervor, indem die belichteten Stellen unlöslich blieben. Man erhält jedoch auf die Weise nur unvollkommene Resultate. —

In der neusten Zeit hat eine Anwendung der Chromotypie alle anderen an Wichtigkeit weit übertroffen. Eine Mischung von Gelatinelösung und ein wenig Chromat (doppeltchroms. Kali oder Ammoniak) liefert nemlich die Grundlage zur Erzeugung von Reliefbildern, die sich vortrefflich zum Druck eignen und alle Zartheiten des Originals auf das vollendetste wiedergeben. Die früheren photographischen Druckmethoden dagegen gaben fast alle nur harte Bilder, ohne Halbtöne, eigneten sich daher nur zur Wiedergabe von Kunstblättern in Linien oder Punkten. Der Reliefdruck dagegen, zuerst von Joseph Albert in München und Woodbury in England praktisch verwendet, eignet sich ganz besonders zu Portraits in jeder Grösse, natürlich ebenso gut auch zu Reproductionen. Dem Princip nach sind sich beide Verfahren ziemlich gleich, in der praktischen Ausführung unterscheiden sie sich dadurch, dass nach Albert's Methode der Druck unmittelbar durch die Reliefgelatineschicht erfolgt, während nach Woodbury von dem Gelatinerelief erst ein Abdruck gemacht wird, entweder in Letternmetall — analog

dem Auer'schen Naturselbstdruck — oder durch Galvanoplastik in Kupfer, und von diesem hierauf erst auf Papier.

Das interessante Verfahren zur Erzeugung photographischer Gelatinereliefbilder ist folgendes:

Eine ziemlich starke Auflösung von Gelatine in Wasser wird mit ein wenig Bichromat versetzt und noch warm auf eine genau horizontal liegende Spiegelglasplatte gegossen. Die so erhaltene, gleichmässige Gelatineschicht wird im Dunkelzimmer zum Trocknen hingestellt; bei warmer Sommertemperatur sind einige Stunden genügend, bei sehr dicker Gelatineschicht und niedriger Temperatur etwa 24 Stunden, um die Platten zum Copiren reif zu machen. Sie dürfen weder klebrig, noch ganz erhärtet sein. Dilettanten, welche diesen interessanten Versuch selbst anstellen wollen, ist zu rathen, die Gelatineschicht sofort auf nicht gefirnisste, nur gummirte Negative (Bildseite) aufzutragen. Man kann auf diese Weise ohne weitere Vorkehrung, als eine passende Aufstellung, sodass die Sonnenstrahlen möglichst senkrecht auf die Platte fallen, das Entstehen des Reliefs beobachten. Wer es zum erstenmal sieht, ist überrascht, dass die Lichtstrahlen ebenso leicht, als sie zeichnen können, auch wie mit einem Grabstichel gleich dem geschicktesten Kupferstecher zu graviren verstehen! Ist die Schicht noch feucht genug, so entsteht ein sehr starkes Relief, wenn sie schon zu sehr eingetrocknet sein sollte, so bemerkt man dasselbe erst deutlich beim nachfolgenden Auswaschen der Schicht mit warmem Wasser, wodurch zugleich das löslich gebliebene Bichromat entfernt wird. Am besten gelingt der Versuch mit einem recht scharfen, kräftigen Negativ nach einer Reproduction in Linienmanier oder nach einer Architectur. Die directen Sonnenstrahlen müssen senkrecht auffallen, wesshalb zur Darstellung solcher Reliefbilder im Grossen am besten eine sogenannte Solarkamera verwendet wird, in welcher mittels eines drehbaren Spiegels und einer Condensations-Linse die Lichtstrahlen stets senkrecht auf die in mitten des Apparates, doch etwas hinter dem Brennpunkt der Linse befestigte Platte fallen. Letzteres muss man desshalb beachten, weil

die Platte im Brennpunkt der Linse durch die Hitze zerspringen und die Gelatine erweichen und abfliessen würde. Mit diesem Apparat lassen sich auch die Reliefplatten nach Albert am besten darstellen, indem man die Gelatinchromatlösung auf eine sehr dicke Spiegelplatte aufträgt und das Negativ getrennt davon an der Vorderwand der Solarkamera anbringt. Es ist hierbei auch in den Willen des Operateurs gegeben, das Bild zu vergrössern.

Das Relief ist oft sehr stark, so lange noch die Gelatine feucht ist, verschwindet jedoch beim Trocknen zum Theil wieder, während dadurch die Feinheit der Zeichnung zunimmt.—

Ist die Gelatine unmittelbar auf das Negativ aufgetragen, so lässt sich durch nochmaliges Ueberziehen des bereits erzeugten, getrockneten Reliefs mit Gelatinchromat und wiederholtes Exponiren an die Sonne u. s. f. das Relief verstärken. Es wäre zu versuchen, ob sich auf diese Weise nicht zuletzt Reliefcopien, namentlich von grösseren Bildern, erzeugen liessen, die dem Tastsinn genügend deutlich wären, um als Unterrichtsmittel bei Blinden angewendet zu werden.

Ich halte es hier nicht für am Platze, auf nähere Details der Albert'schen und Woodbury'schen Methoden einzugehen. Wer sich näher darüber unterrichten will, dem empfehle ich die Lectüre des „Photographischen Archivs," herausgegeben von Dr. Liesegang, namentlich der Jahrgänge 1869 und 1870. Als besonders interessant möchte ich nur hier noch die eigenthümliche Art des Druckes nach Woodbury mittheilen. Während erwähntermaassen Albert sofort mit seinen Gelatinereliefs, nachdem sie mit Druckerfarbe überzogen, direct auf Papier druckt, nimmt Woodbury erst einen Abdruck des Gelatinebildes durch starke Pressung in Letternmetall vor. Die $^3/_4$″ starke Platte des letzteren wird hierauf horizontal gelegt und mit etwas Gelatinelösung übergossen, die irgend einen beliebigen, am besten dem gewöhnlichen Photographierton ähnlichen Farbstoff enthält. Mittels einer Spiegelglastafel presst man nun das zur Aufnahme des Bildes bestimmte Papier gegen die Platte, wodurch die Gelatinelösung in die feinsten Vertiefungen der-

selben eingedrückt wird. Es ist also ebenfalls ein Reliefgelatinebild, welches nach dem Trocknen dem Papier anhaftet, und dessen Lichtpartien durch das weisse Papier selbst dargestellt werden. Hier nehmen also die vertieften Stellen der Druckplatte die Farbe an, während dagegen bei den anderen photographischen Druckverfahren, so auch bei der Alberttypie, die erhabenen Stellen der Matrize die Druckfarbe aufnehmen, letztere bedürfen demnach nicht erst eines Umdruckes, wie die nach Woodbury erzeugten Reliefplatten. Des letzteren Abdrücke sind, als aus Gelatine bestehend, in heissem Wasser löslich; um sie unlöslich zu machen, kann man die Bilder durch Eintauchen in Tanninlösung färben und gleichsam gerben.

Auf gleiche Weise ertheilt man auch den Gelatinereliefs, bevor sie den weiteren Manipulationen unterworfen werden, grössere Festigkeit.

Ueber die Schnellessigfabrikation und Mycoderma aceti.

Von Dr. C. Sommer, Apotheker zu Schwarzenfels.

Die jüngste Abhandlung unseres grossen Chemikers J. v. Liebig: Ueber Gährung, über Quelle der Muskelkraft und Ernährung, in den Annalen der Chemie und Pharmacie, 1870, hat die Mykologen zu verschiedenen Schriften, für und gegen, veranlasst.*) Die Mykologen haben Pasteur gegenüber festgestellt: Die Behauptung, einer jeden speciellen Gährungsform liege ein specifischer, besonderer Fermentorganismus zu Grunde, sei aufzugeben und gehöre keiner der kleinen Organismen, welche hier in Frage kommen, einer einzigen Gährungsform ausschliesslich an. Das Wort Fermente oder „Hefen“ sei daher im morphologischen Sinne als ein Collectivbegriff erkannt worden.**)

---

*) Mykologische Berichte von Herm. Hoffmann, Giesen 1870 u. 1871.

**) Daselbst 1871 S. 59.

Ebenso tritt J. v. Liebig gegen die Behauptung Pasteur's, die Alkoholgährung sei ein physiologischer, die Ernährung der Hefenzelle begleitender Act, in seiner obigen Schrift auf; er weisst nach, dass der chemische Vorgang der Gährungserscheinungen auf eine chemisch-physikalische Ursache zurückzuführen sei, und lenkt die Aufmerksamkeit auf die Wirkung, welche ein Stoff im Zustande einer Molekularbewegung auf einen zweiten, hochzusammengesetzten ausüben muss, dessen Theile, durch eine schwache Anziehung zusammengehalten, in einer gewissen Spannung sich befinden.

Herm. Hoffmann bemerkt hierzu:*) „Es ist klar, dass Liebig ebensowenig, wie Pasteur, die Alkoholgährung erklärt hat, denn der Vergleich mit der Diastasewirkung ist keine Erklärung, sondern eine Constatirung einer möglicher Weise analogen Thatsache. Erklärt sind beide nicht, gewiss ist nur, dass die Hefegährung an der lebenden Hefe haftet. Der innere Vorgang, wie ihn Liebig sich denkt, ist eine Hypothese, welche vielleicht richtig ist; sie ist durch keine bessere ersetzt in ihrer dermaligen Form, aber chemisch erwiesen kann man sie schwerlich nennen. Ausserdem leidet sie an dem Fehler allzugrosser Allgemeinheit, denn in letzter Instanz beruht alle chemische Thätigkeit, namentlich im Organismus, auf mitgetheilter Bewegung."

Bei der Essiggährung schreibt Pasteur der Essigmutter (Mycoderma aceti) eine ähnliche Thätigkeit zu, wie der Hefe und sagt: „der Essig ist das Product der Essigmutter." Dagegen behauptet Liebig**), dass die Essigbildung aus Spiritus nicht bedingt ist durch einen physiologischen Prozess, die Essigsäure ist nicht ein Product von Mycoderma aceti, sondern das Product eines Oxydationsprocesses.

Hierbei stützt sich J. v. Liebig besonders auf die Schnellessigfabrik von Herrn Riemerschmied in München, welcher einen Buchenholzspan aus der untersten Schicht eines Essigbilders, der ununterbrochen seit 25 Jahren nach der-

*) Mykologischer Bericht. 1871 S. 62.

**) Ueber Gährung etc. S. 56.

selben Art und Weise im Betrieb ist, vorlegt und frei von Mycoderma aceti fand. Dabei soll nichts anderes, wie verdünnter Alkohol und etwas unfertiger Essig von der vorhergehenden Operation zugesetzt werden.

Wenn die Feststellung der Species mikroscopischer Gebilde, die Art der Thätigkeit derselben in physiologischer Beziehung etc. Sache der Physiologen und Mykologen ist, so dürfte jene Angabe des Herrn Riemerschmied, sowie die Schlussfolgerung des Herrn v. Liebig, dass bei der Schnellessigfabrikation mittels Hobelspänen die Mitwirkung von Mycoderma aceti nicht nöthig sei, doch von einem Sachverständigen bezweifelt werden.

Nach meiner langjährigen Erfahrung halte ich bei der Schnellessigfabrikation die lebende Essigmutter ebenso nöthig, wie bei der Alkoholgährung die lebende Hefe. Dass die Späne in der untern Schicht der Essigbilder ohne Mycoderma aceti gefunden werden, kann ich nur bestätigen. Das beweist aber solange Nichts, bis nachgewiesen und festgestellt ist, dass sie auch in der obersten Schicht fehlt! Zeigt Herr Riemerschmied aus seiner obern und obersten Lage Spähne, die mindestens $^1/_2$ Jahr in Anwendung und im Innern der Bilder sich befinden, ohne Mycoderma aceti, so will ich meinen Zweifel fahren lassen.

Nach meinen Erfahrungen fand ich sie stets in der obern Lage; wo die Mycoderma aceti fehlte, bildete sich auch kein Essig. Die obere Schicht Späne muss bei der grössten Aufmerksamkeit und Reinlichkeit von Zeit zu Zeit erneuert werden, indem durch eindringenden Staub etc. die Thätigkeit der Mycoderma aceti verringert oder ganz aufgehoben wird.

Wer, wie ich, wiederholt Gelegenheit hatte, neue Schnellessigfabriken einzurichten und schon vorhandene aufzubessern, wird wissen, dass bei genauster Beobachtung der Temperatur, des Säure- und Alkoholgehaltes der Mischung u. s. w. dennoch nach circa $^1/_4$ Jahr die Essigsäurebildung stockt, um schliesslich ganz einzuschlafen. Hat man die Essigfabrik für Fremde eingerichtet, so kommt man in den Verdacht, mehr versprochen zu haben, als man halten kann, wird wohl gar

für einen Schwindler gehalten. Was ist das? Es werden alle auftreibbaren Schriften über Schnellessigfabrikation nachgeschlagen, alle möglichen Geheimmittel, Zucker, Weinstein, Sauerteig u. s. w. zugesetzt. Doch kein Buch giebt Auskunft darüber. Am besten ist, man wartet nun ab, bis sich Mycoderma aceti gebildet hat. Dieses bewirkt man durch einen sehr geringen Zusatz von Bier oder Weinmost, das heisst, durch Stoffe, welche die Bildung der Mycoderma aceti befördern. Hat man Essigmutter auf seinen Spänen, dann muss die Zumischung so gehalten werden, dass dieselbe nicht überhand nehmen kann und „die Quelle stets sich wiederholender Störungen" wird, wie J. v. Liebig S. 51 seiner Schrift ganz richtig bemerkt.

Ferner war es mir bis jetzt ganz unmöglich und viele andere Fabrikanten, welche ich darüber gesprochen, sind derselben Ansicht, mit reinem verdünnten Weingeist und unfertigem Essig der vorhergehenden Operation, Essig zu erzeugen. Stets fand ich, dass jeder Fabrikant offen oder im Geheimen, solche Zusätze machte, die ihm oft für hohe Summen verrathen wurden und welche er am geeignetsten hielt.

Wiederholt habe ich mitten in der besten Essigbildung alle Zusätze weggelassen, nur verdünnten Weingeist und Essig von früher zugesetzt und wie gewöhnlich weitergearbeitet. Es ging einige Zeit gut, so lange die Essigmutter noch Bildungsstoffe vorfand; waren diese aber erschöpft und die Mycoderma aceti ausgelaugt, so wurde der Essig immer schwächer, bis die Bildung desselben ganz aufhörte. Setzte ich hierauf etwas Bier oder dergl. hinzu, dann begann allmählig wieder ein Steigen des Essigsäuregehaltes.

Anderseits muss es jedem Fabrikanten und dem, welcher sich mit Interesse dem Studium der Essigbildung zuwendet, aufgefallen sein, dass bei der Schnellessigfabrikation nur ein Essig (sogenannter Essigsprit) erzeugt werden kann von einem Gehalte nicht über 9 % wasserfreier Essigsäure!

Hat man 4 Essigbilder (gewöhnlich sind es nur 3), welche zusammen arbeiten, wobei in regelmässigen Zwischen-

räumen von einem zum andern aufgeschüttet wird, so wird man bemerken, dass der 4te Bilder mit dem höchsten Essigsäuregehalte, wärmer gehalten und zeitweilig mit dem 1ten oder 2ten Bilder gewechselt werden muss. Er besitzt immer im Innern die niedrigste Temperatur von allen 4 Bildern, weil eben die Oxydation des Weingeists bei ihm am langsamsten erfolgt. In einem Essig von über 9 % Essigsäure fand ich keine bildungsfähige Mycoderma mehr vor. Stellt man gut abgewaschene Mycoderma aceti in einem Gemische von reiner 10 proc. Essigsäure und 2 % Alkohol bei einer Temperatur von 16° C. einige Tage bei Seite, so findet keine Vermehrung derselben statt. Sie ist auch nach einigen Tagen nicht mehr im Stande, gehörig ausgelaugt, in einem normalen Gemische von verdünntem Weingeist und 3 proc. Essig sich zu vermehren oder den Essigsäuregehalt zu erhöhen.

Wäre die Essigsäurebildung aus Weingeist nur ein reiner Oxydationsprozess, unabhängig von Mycoderma aceti, so müsste nothwendig bei vermehrtem Weingeistzusatze in den Essigbildern der Essigsäuregehalt steigen. Ein vermehrter Zusatz von Weingeist zu einem Essigsprit von 8 bis 9% Essigsäure bedingt aber nur einen grössern Gehalt an Weingeist im ablaufenden, fertigen Essig, was natürlich zu grossen Verlusten Veranlassung giebt.

Am üppigsten wuchert die Essigmutter nach dem Zusatze von etwas Bier zu einem schwachen Essig von 2 bis 3% Essigsäure und ebensoviel Weingeist. In den Essigbildern, welche einen stärkeren Essig produciren, hat man von einer Ueberwucherung des Pilzes wenig zu befürchten. Bei den Bildern mit schwachem Essigsäuregehalte muss man mit der Zugabe von Bier vorsichtig sein, damit durch die vermehrte Bildung des Pilzes die Luftcirculation im Innern nicht gehemmt wird. Am leichtesten gelingt es bei der Schnellessigfabrikation, mit 3 Bildern einen Essig mit 6% wasserfreier Esigsäure zu erzielen. In der That fand ich selten ein Product von höherem Gehalte. Die Schnellessigfabrikation ist die rationelle Cultur der Mycoderma aceti.

„Es ist ganz unbezweifelbar, sagt J. v. Liebig,*) dass die Essigmutter die Oxydation des Weingeists zu Essig zu vermitteln vermag, aber diese Wirkung beruht nicht auf einem physiologischen Vorgange. Der Weingeist bedarf zu seinem Uebergange in Essigsäure nur Sauerstoff, den ihm die Mycoderma aceti aus ihrer Substanz heraus nicht geben kann und nicht giebt. Die Analyse der Luft, welche die Essigbilder verlässt, beweist, dass der zur Oxydation des Weingeists dienende Sauerstoff von der Luft genommen wird, und der einzige Antheil, den die Essigmutter an diesem Processe nimmt, kann nur darin bestehen, dass durch sie diese Aufnahme vermittelt wird; sie ist nur durch diese chemische Eigenschaft wirksam und kann als lebende Pflanze, durch eine ganze Anzahl todter Stoffe und Pflanzentheile vertreten werden.“ Hier ist die Vertretung der Mycoderma aceti durch Platinmohr, Hobelspäne, Birkenreiser, Traubentrester, Kohle etc. in's Auge gefasst. Von allen diesen Stoffen findet bei uns nur die Anwendung von Hobelspänen Beifall. — Holzkohle fand ich ganz unbrauchbar.

Wie ich schon oben erwähnte, hört zum Verdrusse des Besitzers bei neu errichteten Essigbildern nach einiger Zeit die Essigerzeugung auf und beginnt erst wieder mit der Entstehung der Essigmutter.

Wir haben hier offenbar 2 Arten von Essigbildung. Zuerst mag allerdings die Bildung vor sich gehen, wie beim Platinmohr durch Verdichten oder Ozonisiren des Sauerstoffes, Oxydiren des Weingeists zu Aldehyd und Umwandlung des letztern in Essigsäure.

Nach einiger Zeit ruht aber die Essigbildung beim Platinmohr ebenso gut, wie bei den Hobelspänen; die Fabrikation steht still, gerade wie oben angegeben.

Ob sich dabei im Platinmohr ähnliche Zersetzungs- und Oxydationsproducte bilden, wie bei der Anwendung des Platinschwammes zu der Döbereiner'schen Zündmaschine, würde noch festzustellen sein.

*) Ueber Gährung etc. S. 55. u. 56.

Unzweifelhaft ist die Thätigkeit des Platinmohrs eine mindere, als die der Mycoderma aceti. Nach J. W. Döbereiner's Angaben*) soll aus 33 % Weingeist ein so starker Essig erhalten werden, dass er mit dem 8 bis 10fachen Gewichte Wasser verdünnt werden muss, um zum gewöhnlichen Gebrauche zu dienen. Nehmen wir nur eine Stärke von $3\frac{1}{2}$ % Essigsäure in dem verdünnten Essig an, so muss das erhaltene Product mindestens 28 bis 30 % Essigsäure enthalten haben. In einer so starken Säure schrumpfen sowohl die Zellen der Mycoderma zusammen, als auch die Essigälchen (Vibrio aceti) zerstört werden. Lebende Organismen sind darin unmöglich. — Wie oben gesagt, erzeugt aber Mycoderma aceti nie einen Essig von einem höheren Säuregehalte, wie 9 %. Nachdem der in den Poren der Hobelspäne verdichtete und ozonisirte Sauerstoff verbraucht ist, tritt zweitens die Mycoderma aceti an die Stelle und leitet die Oxydation des Weingeists ein. Das durch die Späne laufende Essiggut wird durch die von unten kommende Luft weiter oxydirt. Man findet in der obern Lage der Späne die höchste Temperatur des Essigbilders, je weiter nach unten, desto niedriger ist dieselbe.

Bei best geleiteter Bildung von Essig findet man in dem Producte stets noch Aldehyd und Weingeist; je weniger von beiden noch darin ist, desto höher der Essigsäuregehalt, um so vortheilhafter für den Fabrikanten und um so vollkommener ist die Darstellungsweise.

In den chemischen Werken wird der schönen Entdeckung F. W. Döbereiner's, die Erzeugung von Essigsäure mittels Platinmohr, nur ein theoretisches Interesse zugetheilt. Doch wäre es eines Preises würdig, festzustellen, welche Hindernisse der Ausbeutung dieser Entdeckung im Grossen entgegen stehen.

Ende December 1870, nachdem ich in der Pharmaceutischen Centralhalle Nr. 50 unter der offenen Correspondenz

*) Lehrbuch der praktischen u. theoretischen Pharmacie v. Dr. F. Döbereiner, 3. Theil, S. 454.

Dr. Hager's Ansichten über Pasteur's Entdeckung, er nennt sie Phantasien, gelesen hatte, theilte ich demselben kurz meine Erfahrungen mit, bat ihn, das Nöthige zu veröffentlichen und mir Werke anzugeben oder zu übermitteln, in welchen Ausführlicheres über die Darstellung der Essigsäure mittels Platinmohr enthalten sei.

Ich beabsichtigte weitere Versuche darüber anzustellen. Hierauf theilte mir Dr. Hager mit, dass er schon vor 25 Jahren Versuche mit Platinmohr gemacht habe. Das Verfahren habe nur ein theoretisches Interesse, der Platinmohr werde bald unthätig u. s. w. Vielleicht findet sich Mancher durch vorstehende Mittheilung veranlasst, diese Frage wieder aufzunehmen, oder gelehrte Körperschaften u. d. gl. stellen eine Summe dazu zur Verfügung. Die Hauptausgabe verursacht der Platinmohr; dieser findet nach beendigten Versuchen immer wieder Verwerthung.

Inzwischen haben die Pasteur'schen „Phantasien" doch einen reellen Erfolg erzielt, wenn man den französischen Berichten Glauben schenken darf. Nach Angabe der deutschen Industrie-Zeitung Nr. 24, 1871, hat Breton-Laugier in Orleans, indem er das von Pasteur im Jahre 1862*) vorgeschlagene Verfahren, Essig aus Wein ohne weitere Hülfsmittel als Mycoderma aceti zu bereiten, im Grossen ausführte, den Preis von 1000 Fr. für Verbesserung der Essigfabrikation von der Pariser Societé d' Encouragement erhalten.

Welche Stelle die Mycoderma aceti bei der Schnellessigfabrikation, besonders wenn man durch blosse theoretische Speculation geleitet die praktischen Erfahrungen unberücksichtigt lässt, spielt, will ich noch an folgenden Erlebnissen zeigen.

Vor ungefähr 10 Jahren hatte ich Gelegenheit, in einer chemischen Fabrik, nicht weit vom Rhein gelegen, eine Anstellung zu finden. In dieser Fabrik wurden ausser ver-

*) Dingler's Polytechnisches Journal Bd. CLXV S. 303.

schiedenen pharmaceutisch-chemischen Producten, auch in 30 Essigbildern von 12 Fuss Höhe und 4 Fuss Durchmesser eine enorme Menge Essig dargestellt. Leider war die Essigfabrikation schon vor meiner Ankunft den Händen zweier träger Arbeiter überlassen worden. Diese schütteten das meist trübe Gemisch von Bier oder Wein noch sehr unregelmässig auf u. s. w. Es blieb dann auch nicht aus, dass die Luftzüge durch die Hobelspäne theils durch mechanische Verunreinigungen, theils durch Massenanhäufung von Mycoderma aceti verstopft wurden. Der Essig wurde langsam, aber stetig schwächer. Die Luft in dem Essiglocale wurde so mit Aldehyd gefüllt, dass der eine Arbeiter wiederholt Augenentzündung bekam; ein sicheres Zeichen einer unvollständigen Oxydation, einer gehemmten Luftcirculation im Innern der Essigbilder. Man schritt zum Entleeren und Erneuern der Bilder. Die Hobelspäne waren in der oberen Schicht ausser mit Schmutz, meist mit ganzen Klumpen Mycoderma aceti verunreinigt. Weiter abwärts fanden sich Knäuel von verrotteten, mit weissem Schimmelpelz überzogenen Spänen. Die Späne selbst waren mehr oder weniger schwarz, zu Pulver zerreibbar. In der Nähe der unteren Luftlöcher fanden sich ganze Hände voll Maden der Essigfliege.

Inzwischen hatte sich ein Mann in den Zeitungen angeboten, ein neues Verfahren zu lehren, Schnellessig darzustellen, wobei das stündliche Aufschütten nicht erfordert würde u. s. w. Die Chefs der Fabrik kauften sein Geheimniss, der Mann selbst richtete die Essigfabrik ein. Nach dessen Principe sollten des Morgens 24 Fässer, welche sich über den Essigbildern befanden, mit Essiggut vollgepumpt werden. Mittels eines Krahnes und einer sinnreichen Tröpfelvorrichtung sollte der Inhalt dieser Fässer innerhalb 24 Stunden über die Hobelspäne in den Bildern vertheilt werden. Der starke Essig wurde entfernt und der schwache alsdann wieder in die Höhe gepumpt. Bei dieser genialen Einrichtung war nur das das Merkwürdige, nach der Aussage eines meiner Chefs (ein berühmter Mann von sehr bekanntem Namen), dass man nicht schon früher selbst auf diese Idee gekommen war. Nach circa

4 Monaten war die Umwandlung der Essigfabrik vollendet; ich konnte vor Ungeduld die Zeit kaum erwarten, wann das grosse Pumpwerk in Gang gesetzt werden sollte.

Die Essigbilder wurden wie gewöhnlich angesäuert und zum Essiggute nichts verwandt, wie verdünnter Weingeist und Essig von früherer Operation, und als dieser nicht ausreichte, destillirter Essig von einer renommirten Schnellessigfabrik in Würtemberg. „Doch grau ist alle Theorie etc.“ Es ging nicht. Zuerst platzte überall die 2 Zoll weite, mit $^1/_4$ Zoll dicker Wand versehene Zinnröhre; sie konnte dem Drucke der 19 Fuss hohen Essiggutsäule, selbst dann nicht widerstehen, nachdem sie in eine Fichtenholzröhre eingeklemmt war. Es wurde nun zu einer Holzpumpe gegriffen, doch auch diese erwies sich unbrauchbar; sie wurde fortwährend undicht. Man musste das Essiggut wieder durch mehre Männer in die Höhe tragen lassen. Die Vertheilung auf den Hobelspänen erfolgte nun ganz herrlich; es gab aber keinen Essig!

Zu derselben Zeit wurde Pasteur's Cultur der Mycoderma aceti bekannt; ich schlug nach einigen Wochen vor, die Salzlösungen der Phosphate etc. zusetzen, um Mycoderma auf die Späne zu bekommen. Dieses geschah in dem von Pasteur angegebenen Verhältnisse. Nach 5 bis 6 Tagen, (es war Anfangs Mai) hatte sich eine solche Menge Mycoderma aceti gebildet, dass sie die ganze Tröpfelvorrichtung verstopfte und an jedem Morgen 3 bis 4 Zoll lange Fäden derselben an den Oeffnungen der Krahne hingen. Man musste den ganzen Tag dazu verwenden, die Oeffnungen wieder aufzuräumen. Obwohl der Säuregehalt im Grunde des Essigbilders um einige Proc. zugenommen hatte, so wurde doch nach kurzer Zeit die ganze Vorrichtung, welche über 1000 Thaler gekostet hatte, bei Seite geworfen und zur alten bewährten Methode zurück gegriffen. Würde man ohne Mycoderma arbeiten können, so würde die besprochene Methode mancherlei Vorzüge vor der früheren haben. Aber selbst nach einem sehr geringen Zusatze der Phosphate etc. wurden dennoch alle Tröpfelvorrichtungen durch Mycoderma aceti verstopft.

Ein ähnliches Loos traf ein um eine senkrechte Axe bewegliches Kreuz, dessen Arme hohl und mit einer Tröpfelvorrichtung versehen waren, das der Besitzer in Höchst an der Weser für 10 Thaler aus Braunschweig geholt hatte!

Dasselbe Resultat lässt sich bei dem W. Steger's Essig-Generator nach Dr. W. Reinemann in Berlin*) erwarten. Es werden gar bald die vielen kleinen Oeffnungen ihren Dienst versagen.

Meine Versuche über Mycoderma aceti werde ich fortsetzen, ebenso über Vibrio aceti, und werde ich später auf die Verwerthung der mit Aldehyd und Essigsäure beladenen Luft zurückkommen.

Gewinnung metallischen Antimons.

Nach R. F. Smith, Glasgow, werden die feingepulverten Antimonerze in heisse Salzsäure (in hölzernen Trögen) eingetragen, die Chlorantimonlösung wird abgezogen und in dieselbe Zink oder Eisen eingeführt. Man wäscht und trocknet den Niederschlag und schmilzt ihn in Tiegeln unter einer Kohlenstaubdecke zusammen. (*Specif. v. Patenten f. Grossbrittannien u. Irland; d. 26. 2. 71; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Berlin 13. Nov. 1871, S. 855.*)

H. L.

---

*) Industrie-Blätter Nr. 11, 1869.

III. Zoologie und Zoopharmacognosie.

Ueber Castoreum bavaricum.

Von Adelbert Geheeb, Apotheker in Geisa.

Bairisches Bibergeil scheint zu den seltensten Droguen zu gehören und dürfte wohl nur in einigen süddeutschen Handlungshäusern noch anzutreffen sein. So finde ich es in der Preisliste von G. B. Apel in Schweinfurt a/Main, 30 Grm. mit fl. 72 (= 41 Thlr. 4 Sgr. 3 Pf.) berechnet und bei Grundherr & Hertel in Nürnberg mit fl. 75 (= 42 Thlr. 25 Sgr. 8 Pf.) pro 30 Grm., — also fast noch einmal so theuer, als die sibirische Waare! — Ich habe nun aus beiden Droguenhandlungen ein Pröbchen dieser Rarität kommen lassen und gleichzeitig, da in der mir zugänglichen Literatur über diesen Gegenstand nicht das Geringste zu finden ist, um darauf bezügliche Notizen gebeten, welchem Wunsche auch bereitwilligst entsprochen wurde. — Es schreibt mir Herr G. Kästner, Inhaber der Firma „G. B. Apel" in Schweinfurt, Folgendes:

„Vor circa 30 Jahren war bairisches Bibergeil keine Seltenheit. Die Biber waren zunächst an der Isar, Salzach, dem Inn, der Donau und Iller zu Hause, so dass unser alter Herr Apel in den 30ger Jahren häufig mehre Pfunde Castoreum auf einmal erhielt, von gewissen Unterhändlern, welche solches meistens von Jägern, auch Wilddieben etc. an- und zusammengekauft hatten. —

Seit 15—20 Jahren aber ist der Biber so gründlich ausgerottet, dass sich an der Isar nur höchst selten noch ein

Exemplar vorfindet, so dass auch das Jagd- und Forstpersonal beauftragt ist, keine Biber zu schiessen, was aber leider ziemlich zweck- und erfolglos ist, da es Jagdpächter und Wilderer noch genug giebt, welche dem Biber nachstellen. —

Aus diesem Grunde wurde auch in der bairischen Pharmacopöe das Castoreum bavaricum gestrichen, mit der ausdrücklichen Bemerkung, „„bei der Seltenheit und dem hohen Preise des moskowitischen und des bairischen Bibergeils dürfe auch das canadische verwendet werden. — Die Beutel desselben sollen nicht unter 3 Zoll Länge und 1½ Zoll Breite haben; der Inhalt derselben muss dicht, von harzartigem Ansehen, durchdringendem Geruche und unangenehm bitteren und scharfen Geschmacke sein"" etc. —

Aeltere Aerzte ordiniren aber nichtsdestoweniger bairisches und moskowitisches Bibergeil, so dass in grösseren Apotheken und besonders in den grossen Städten fast bei jedem Apotheker mehr oder weniger Castoreum bavaricum noch anzutreffen ist. Zu kaufen ist es aber fast gar nicht mehr; denn wenn auch mancher Apotheker noch einige Unzen davon besitzt, so giebt er solches der Seltenheit wegen um keinen Preis ab. —

Ich habe z. B. seit 1863 mich vergeblich bemüht, wieder etwas davon zu erhaschen; der letzte Kauf war 1863 von einem Ihrer Herren Collegen in München, die Waare ziemlich frisch und weich, nemlich nur oberflächlich getrocknet, und kostete fl. 60 die Unze. —

Das Ihnen kürzlich zugetheilte erhielt ich hier von Herrn Stadtapotheker Schuler aus Gefälligkeit, da ich zur Zeit gar Nichts davon besitze." —

Von den Herren Grundherr & Hertel in Nürnberg wird mir Folgendes mitgetheilt: „Bairisches Castoreum ist sehr selten geworden und wir haben schon einige Jahre lang nicht mehr gehört, dass in der Isar oder Salzach ein Biber erlegt worden wäre, was in früheren Jahren sehr häufig vorkam. Da diese Thiere dem Uferbau viel schadeten, so wurden sie ziemlich ausgerottet. In Nymphenburg bei

München lebt noch ein Prachtexemplar, das zu sehen der Mühe werth ist. — Wir besitzen noch einen Doppelbeutel von circa fünf Unzen, den wir, wenn Sie wünschen, Ihnen gerne zur Ansicht senden und Ihnen auch solchen käuflich überlassen. Derselbe stammt von einem Biber, der bei Mosburg in der Isar erlegt wurde, und uns dazumal aus erster Hand verkauft wurde, daher wir auch für dessen Aechtheit einstehen können. —

Vor mehren Jahren haben wir in bairischem Castoreum ein hübsches Geschäft gemacht, da wir feste Kundschaft am Rhein und in Holland dafür hatten, und durch unsere Verbindungen in Niederbaiern und dem Salzkammergut uns so ziemlich das Meiste zukam, was erworben wurde. — Von halben Beuteln haben wir auch noch einiges. — Leider ist dieses Castoreum durch sein Alter sehr ausgetrocknet, die Merkmale, die es von anderen Sorten unterscheiden, sind daher nicht mehr leicht zu erkennen. — Doch der Geruch, besonders wenn das Castoreum gerieben wird, giebt dem Kenner sofort die Zusicherung der Aechtheit. — Sie erhalten ʒß mit dem Defecte und werden Sie sich vom Gesagten überzeugen.“ —

Die beiden mir vorliegenden Proben zeigen jedoch äusserlich sowohl wie in ihrem chemischen Verhalten einige Verschiedenheit von einander; wir wollen, der Kürze halber, die Nürnberger Probe mit N, die Schweinfurter mit S bezeichnen. Beide Proben sind von eigenthümlichem, jedoch milden Geschmack, und einem Geruch, der mehr an sibirische, als an canadische Waare erinnert. —

Probe N gelbbraun, schwach glänzend, Probe S dunkler, fast röthlichbraun, von etwas stärkerem Glanze. Leicht zerreiblich, geben N und S ein hell zimmtbraunes Pulver, welches bei N fast noch ein Minimum heller erscheint. —

Die beiden Proben stellen eine von häutigem Gewebe durchzogene Masse dar. — Der weingeistige Auszug von N ist hellröthlichgelb, von S ein Wenig dunkler; im Verhalten gegen Ammoniak aber sind beide Proben wesentlich von einander verschieden. Zur Vergleichung wollen wir hier das

Verhalten des sibirischen oder moskowitischen (M) und des canadischen (K) Bibergeils bei genanntem Reagens wiederholen, wie dies in Marquart-Ludwig's Pharmacie, 3. Bd. pag. 859 und 860, beschrieben ist.

„Der weingeistige Auszug von M. ist hellröthlichgelb bis hellbraun und giebt, in Wasser getröpfelt, eine milchige Trübung, die auf Ammoniakzusatz sich grösstentheils wieder aufhellt; die dunkelrothbraune Tinctur von K giebt dabei gelbliche Flocken, die durch Ammoniak unter dunkelbrauner Färbung der Flüssigkeit sich nicht völlig wieder lösen." —

Es zeigten nun die weingeistigen Auszüge (Castor. 0,3, Alkohol 2,5) der beiden Proben des bairischen Castoreum (N und S) folgende Erscheinungen: Die Tinctur von S ertheilte dem Wasser eine milchige Trübung, welche durch Ammoniak zum grössten Theile verschwand, — die Flüssigkeit blieb schwach opalisirend, — ohne dass aber ihre Farbe dunkler wurde! Probe N dagegen erzeugte eine milchige Trübung, welche durch Ammoniak sich *vollständig* wieder aufhellte! —

Was einen etwaigen Gehalt an kohlensaurem Kalk anbetrifft, so scheint derselbe dem bairischen Bibergeil zu fehlen; weder die eine noch die andere Probe zeigte, beim Uebergiessen mit Salzsäure, ein Aufbrausen. —

Es haben diese Untersuchungen also ergeben, dass die eine Probe des Castoreum bavaricum dem sibirischen fast gleich kommt, während die andere sowohl Eigenschaften mit dem canadischen als auch mit dem sibirischen theilt; dass es aber auch scheint, die im Handel noch vorkommenden Proben von bairischem Bibergeil seien nicht constant! —

Im Allgemeinen dürfte das bairische Castoreum, verglichen mit den zwei gewöhnlichen Sorten des Handels, zwischen beiden die Mitte halten. —

Geisa, im November 1871.

B. Monatsbericht.

I. Physik und Chemie.

Ueber die Abkürzungen zur Bezeichnung der neuen Maasse und Gewichte nach französischem System.*)

Bei Einführung des neuen Maass- und Gewichtssystemes erscheint es sehr wünschenswerth, dass die gleichen Abkürzungen zur Bezeichnung der verschiedenen Grössen möglichst allgemein angenommen werden. Auffälliger Weise ist bei dem langen Bestehen dieses Decimalsystemes in Frankreich keine Abkürzungsform der zu bezeichnenden Grössen allgemein gebräuchlich geworden. Es ist sehr zu bedauern, dass die kaiserlich deutsche Aichungscommission in dieser Hinsicht keine allgemein genügende Form der Abkürzungen in ihren bisherigen Erlassen verlautbart hat. Die Annahme der folgenden Vorschläge würde den Vortheil gewähren, durch einen sehr einfachen Ausdruck sich darstellen zu lassen und zugleich die einfachste Form für den Buchdruck zu bieten. Weitere Motivirung der Vorschläge folgt unten.

1. Man bezeichne Meter, Gramm, Liter mit dem kleinen Anfangsbuchstaben dieser Worte und setze, um die Multipla zu bezeichnen, den grossen Anfangsbuchstaben der aus dem Griechischen abgeleiteten Zahlwörter davor. Myriameter = Mm, Kilogramm = Kg, Hektoliter = Hl. Die Unterabtheilungen werden nach den aus dem Lateinischen abgeleiteten Zahlwörtern benannt. Man setze vor **m**, **g** oder **l** den kleinen Anfangsbuchstaben dieser Wörter. Centimeter = cm, Milligramm = mg, Deciliter = dl. Cubik bezeichne man durch **cb**, Quadrat durch **q**. Cubikcentimeter = cbcm, Quadratkilometer = qKm.

---

*) Von Hrn. Fr. Vieweg und Sohn als Separatabdruck eingesandt. *H. L.*

2. Um die Stelle der Einheiten von den Decimalbrüchen zu trennen, setze man einen Punkt in halbe Höhe zwischen die Zahlen.

Hiernach würde man also schreiben:

Myriameter . . . . . . = Mm
Kilometer . . . . . . = Km
Hektometer . . . . . = Hm
Dekameter . . . . . . = Dm

Meter . . . . = m

Decimeter . . . . . . = dm
Centimeter . . . . . . = cm
Millimeter . . . . . . = mm

Quadratkilometer . . . . = qKm
Quadratmeter . . . . . = qm
Quadratcentimeter . . . = qcm
Quadratmillimeter . . . = qmm

Cubikmyriameter . . . . = cbMm
Cubikkilometer . . . . = cbKm
Cubikmeter . . . . . = cbm
Cubikcentimeter . . . . = cbcm
Cubikmillimeter . . . . = cbmm

Kilogramm . . . . . . = Kg
Hektogramm . . . . . = Hg
Dekagramm . . . . . = Dg

Gramm . . . . = g

Decigramm . . . . . = dg
Centigramm . . . . . = cg
Milligramm . . . . . = mg

Kiloliter . . . . . . = Kl
Hektoliter . . . . . . = Hl
Dekaliter . . . . . . = Dl

Liter . . . . = l

Deciliter . . . . . . = dl
Centiliter . . . . . . = cl
Milliliter . . . . . . = ml

Beispiele.

Drei und fünfundsiebenzighundertstel Myriameter	= 3·75 Mm
Siebenunddreissig einhalb Kilometer .	= 37·5 Km
Siebenunddreissigtausendfünfhundert Meter	= 37 500 m
Zweihundertfünfundfünfzigtausendstel Meter	= 0·255 m
Fünfundzwanzig einhalb Centimeter .	= 25·5 cm
Zweihundertfünfundfünfzig Millimeter .	= 255 mm
Sechs und dreihundertdreiunddreissig-tausendstel Kilogramm	= 6·333 Kg.
Sechstausenddreihundertdreiunddreissig Gramm	= 6 333 g
Zweihundertfünfundfünfzigtausendstel Gramm	= 0·255 g
Zweihundertfünfundfünfzig Milligramm	= 255 mg
Vierundfünfzig Hectoliter	= 54 Hl
Fünftausendvierhundert Liter . . .	= 5 400 l
Sechseinenhalben Meter breit und neun Meter lang = 6·5 × 9	= 58·5 qm
Sechseinenhalben Meter breit, neun Meter lang, vier Meter hoch = 6·5 × 9 × 4	= 234 cbm
Zwei Millionen dreimalhundertfünfund-vierzigtausend, sechshundertacht-undsiebenzig- und neunhundert-siebenundachtzigtausend, sechs-hundertvierundfünfzigmilliontel .	= 2 345 678·987 654
Achtundneunzighundertstel	= 0·98

Motive.

Der Vorschlag, die kleinen Buchstaben **m, g, l,** zur Bezeichnung von Meter, Gramm und Liter zu benutzen, ist der Anwendung der grossen Buchstaben desshalb vorzuziehen, weil soviele grosse Buchstaben im Texte denselben für das Auge sehr lästig und unruhig erscheinen lassen und den Leser nutzlos ermüden. Ein grosser Buchstabe in der Mitte von kleinen sieht überdies nicht gut aus, und muss möglichst vermieden werden. Man hat auch schon längst Millimeter in der Regel mit mm bezeichnet.

Bisher bezeichnet man Gramm gewöhnlich mit grm. Drei Buchstaben zu verwenden, ist ganz nutzlos. Man war

dazu veranlasst, weil Gran, der kleinste Theil des früheren Medicinalgewichtes, als gr abgekürzt zu werden pflegte. Diese jetzt veraltete Gewichtsgrösse behält diese Abkürzung und verursacht keine Verwechselung mit Gramm = g.

Zur Bezeichnung von Cubik müssen zwei Buchstaben cb benutzt werden, um die Verwechselung mit c = Centi zu vermeiden. Viele hatten die Gewohnheit, Cubik durch cub zu bezeichnen. Der dritte Buchstabe ist überflüssig.

Es ist wahr, dass Cubikcentimeter eine häufig vorkommende Grösse ist und es lässt sich nicht leugnen, dass die Abkürzung cc sehr kurz und bequemer als cbcm ist. Aber es ist eben eine rein conventionelle Abkürzung, die man bloss im Gedächtniss behalten muss, die in keine systematische Abkürzungsweise passt. Endlich schlagen wir vor, den Punkt in halber Höhe des Buchstabens als Trennung der Decimalbrüche von den ganzen Zahlen wie in England und meist auch in Oesterreich gebräuchlich anzuwenden und je drei Zahlenstellen von den vorhergehenden durch einen etwas grösseren Zwischenraum der Uebersichtlichkeit halber zu trennen.

Man mag die Trennung von je drei Zahlenstellen durch ein Comma für fehlerhaft und unstatthaft halten; diese Schreibart ist im täglichen Leben ganz allgemein, sogar in wissenschaftlichen Werken gar nicht selten. Es wird auch nicht leicht gelingen, diese Gewöhnung gänzlich zu beseitigen. Sie fördert die Uebersichtlichkeit grosser Zahlen. Beim Druck ist dies ebenso gut und leicht durch Auseinanderschieben der Zahlen an den betreffenden Stellen zu erreichen, beim Schreiben verlangt es grosse Sorgfalt.

Wenn dann aber die Decimalbrüche ebenfalls durch ein Comma von den ganzen Zahlen getrennt werden, so entsteht Unsicherheit und Verwirrung. Es liegen viele Bücher vor, wo nach dem Schema 2,345 gedruckte Zahlen bald Zweitausenddreihundertfünfundvierzig bald Zwei und dreihundertfünfundvierzigtausendstel bezeichnen. Namentlich in Abhandlungen über Wasserleitungen, Kanalisation u. s. w. wird diese Confusion häufig gefunden.

Der Punkt in halber Höhe der Ziffer 2·3 ist ein sonst nicht gebrauchtes Zeichen. Es braucht keine neue Type gegossen zu werden. Das gewöhnliche Punktzeichen darf nur umgekehrt in den Satz gestellt werden.

In Frankreich wendet man sehr viel den Punkt auf der Linie zur Trennung der Decimalbrüche von den ganzen Zahlen an.

Es ist dies nicht zu empfehlen, weil, so gestellt, der Punkt als Multiplicationszeichen häufig benutzt wird.

Es ist auch nicht zu empfehlen, die Grössenbezeichnung den Zahlen oben als Exponenten anzufügen, z. B. 6 Millimeter = 6^{mm}, ebensowenig wie die ganzen Zahlen aus einer grösseren Schrift als die Decimalen, z. B. $6,^{345}$.

Die Anwendung einer anderen Schriftgattung vertheuert nicht nur den Satz, sondern giebt, wenn sie eingebaut wird, bei Correctur und Druck, durch Umfallen, Herausziehen u. s. w. zu Fehlern Veranlassung, die sehr schwer vermieden werden, weil sie oft sogar während des Druckes erst entstehen, während der Satz anfangs richtig war.

Die Einführung der vorgeschlagenen Schreibart in den Schulen würde die Anwendung bald sehr allgemein verbreiten.

Wer gewohnt ist, das Comma zur Abtrennung der Decimalbrüche zu schreiben, wer Meter mit einem grossen M stets geschrieben hat, braucht sich des Druckers halber keine andere Schreibart anzugewöhnen. Es reicht aus, dass er dem Manuscript eine Anweisung beifügt, wie er gedruckt zu haben wünscht und dazu kann dieser Vorschlag als Schema benutzt werden.

Friedrich Vieweg und *Sohn.*

Einen natürlichen Glaubersalzfelsen

hat Nöschel im Kaukasus entdeckt. Diese eigenthümliche Ablagerung befindet sich auf der rechten Seite der Jora, etwa 3—4 Werst vom steilen, hohen Flussufer entfernt, nahe der Soldaten-Ansiedelung Muchrevan, 20—25 Werst von Tiflis und 10 Werst von der deutschen Colonie Marienfeld. Der Ort des Lagers selbst bildet eine etwa $\frac{1}{2}$ Quadratwerst grosse und an 60 Fuss tiefe vegetationslose, muldenförmige, von wellenförmigen Hügeln umschlossene Vertiefung, an deren Westseite nur das sich andrängende meteorische Wasser einen Abfluss nehmen kann. Ein Bohrversuch ergab: Mergel 1 Fuss, grauen, feuchten Thon 2,5 Fuss, dunkelgraue, bituminöse, salzige Thonmasse 0,7 Fuss, reines Glaubersalz angebohrt bis auf 5 Fuss. Wahrscheinlich aber ist die Mächtigkeit dieses merkwürdigen Salzstockes noch viel grösser; Bohrversuche an 3 anderen Stellen in 60—80 Faden Ent-

fernung gaben dasselbe Resultat und berechnet Nöschel die Grösse des ganzen Felsens auf mindestens 15,5 Mill. Kubikfuss.

In der Umgegend von Tiflis giebt es mehre noch grössere, jedoch mit Wasser angefüllte Glaubersalzseen, von denen bis jetzt die Apotheker sich dasjenige Glaubersalz holen liessen, dass am Rande des Wassers auskrystallisirt war. Seit einigen Jahren wurde die Ausbeute aber immer geringer. Um über die pharmaceutische und technische Verwendung des von ihm entdeckten Glaubersalzfelsens genauere Untersuchungen anzustellen, entblösste Nöschel mit vier Fuss Bodenabhebung den Salzstock, der sich hart und fest wie Steinsalz erwies. Mit entsprechenden Mitteln wurden dann nach und nach mühsam zwei Wagenladungen voll Glaubersalz losgebrochen. Die Stöcke aus der Nähe des Ufers sind selbst in der Dicke von 3 Zoll rein und durchsichtig wie Glas, mehr nach der Mitte des Sees zu aber etwas trübe und von grauer Farbe durch kleine Erde- und Thontheilchen. Nach chemischer Untersuchung in Tiflis ist es frei von jeder anderen Salzbeimischung und enthält nur 8—10 Proz. mechanisch beigemengter Verunreinigungen. (*Gaea.*) *Hbg.*

Chlorsaurer Baryt

wird nach Widemann folgendermaassen bereitet: Man erhitzt im Wasserbade eine halbe Stunde lang eine Mischung von 1 Aeq. krystallisirter schwefelsaurer Thonerde, 1 Aeq. Schwefelsäure und 2 Aeq. chlorsauren Kalis nebst Wasser soviel, dass die Masse einen dünnen Teig darstellt. Beim Erkalten krystallisirt Kalialaun aus, Chlorsäure bleibt gelöst. Man fügt das drei- bis vierfache Volum Alkohol hinzu, filtrirt und neutralisirt das Filtrat mit Barytwasser. Es scheidet sich schwefelsaurer Baryt und auch noch etwas Alaun ab. Abermals wird filtrirt, der Alkohol grösstentheils entfernt und der Rückstand nach nochmaligem Filtriren zur Krystallisation gebracht. (*Americ. Journ. of Pharmacy. Aug. 1871. p. 344.*). *Wp.*

Ueber Bromwasser als Reagens auf Phenol und verwandte Körper.

Bei der Untersuchung eines Brunnenwassers, welches durch Ammoniakwasser einer nahgelegenen Gasfabrik verunreinigt sein konnte, kam H. Landolt in den Fall, auf sehr kleine Mengen von Phenol prüfen zu müssen. Die blauviolette Färbung mit Eisenchlorid ist wenig empfindlich und auch nicht zuverlässig, da sie durch die Gegenwart geringer Quantitäten freier Säure, sowie mehrer Salze, wie schwefelsaures Kali, -- Natron u. s. w. verhindert wird. Noch weniger bietet die Fichtenspanreaktion ein sicheres Kennzeichen, und endlich hat auch der Geruch des Phenols von einer gewissen Verdünnung an seine Grenze.

Ein den Anforderungen vollständig entsprechendes Reagens fand Landolt in dem Bromwasser, welches, im Ueberschuss zu einer verdünnten wässrigen Phenollösung zugefügt, sogleich einen gelblich-weissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Bei ungenügendem Zusatz von Bromwasser verschwindet anfangs die Fällung. Wegen der Schwerlöslichkeit des Tribromphenols ist die Reaction sehr empfindlich. Versuche mit titrirten Lösungen von reinem, krystallisirten Phenol haben ergeben, dass, wenn im Liter 0,0229 Grm. oder 1 Thl. Phenol auf 43700 Thle. Wasser enthalten ist, mit Bromwasser noch immer eine sehr deutliche Trübung entsteht. Die äusserste Grenze für die Eisenchloridreaktion liegt bei einem Gehalt von 0,476 Grm. Phenol im Liter oder 1 Thl. auf 2100 Thl. Wasser. Man sieht aber bei dieser Verdünnung die blauviolette Farbe nur bei Betrachtung dicker Schichten.

Empfindlicher ist der Geruch des Phenols. Derselbe konnte eben noch wahrgenommen werden, wenn im Liter Flüssigkeit 0,357 Grm. oder 1 Thl. auf 2800 Thl. Wasser vorkommen. Bei der doppelten Verdünnung war aller Geruch verschwunden, dagegen gab Bromwasser noch eine sehr starke Fällung.

Das sicherste Mittel, um zu erkennen, ob ein durch Bromwasser erhaltener Niederschlag von Phenol herrührt, besteht darin, dass man denselben nach dem Abfiltriren und Auswaschen in einem Reagenzrohr mit etwas Natriumamalgam und Wasser schwach erwärmt und schüttelt. Wird dann die Flüssigkeit in ein Schälchen abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so tritt der charakteristische Ge-

ruch des freien Phenols auf, und zugleich scheidet sich dasselbe in öligen Tröpfchen ab.

Sind höchst geringe Spuren von Phenol nachzuweisen, z. B. in einem Brunnenwasser, welches auf eine schwache Beimengung von Gaswasser zu prüfen ist, so wird eine grössere Menge Flüssigkeit nach dem Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen und die zuerst übergehende Portion mit Bromwasser versetzt. Zur Probe wurden zu 20 Liter 50 C.C. Gaswasser gefügt, die Flüssigkeit in einer Zinnretorte auf 100^0 erwärmt und dann ein langsamer Strom von Dampf eingeleitet. In den ersten Portionen des Detillats gab Bromwasser einen starken Niederschlag.

Die Reaction lässt sich weiter benutzen, um im Harne Phenol nachzuweisen. Versetzt man Menschenharn mit überschüssigem Bromwasser, so entsteht gewöhnlich sofort eine Trübung, und nach mehrstündigem Stehen sammelt sich am Boden des Gefässes ein bräunlicher, flockiger Niederschlag. Wird derselbe auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen und der Behandlung mit Natriumamalgam unterworfen, so tritt der Geruch nach Phenol auf das Unzweifelhafteste auf. 500 C.C. Harn genügen, um eine hinreichende Menge Niederschlag zu erhalten.

Das Bromwasser giebt endlich noch mit einer Anzahl anderer Körper Fällungen, die aber durch Behandlung mit Natriumamalgam sich sämmtlich sehr leicht von Phenol unterscheiden lassen. So wird namentlich A n i l i n auch aus ganz verdünnten Flüssigkeiten in Form eines fleischrothen Niederschlags von Tribromanilin gefällt. Die Grenze der Verdünnung, bei welcher noch eine Trübung durch Bromwasser bemerkbar ist, liegt bei einem Gehalt von 0,0145 Grm. Anilin im Liter oder 1 Thl. Anilin auf 69,000 Thl. Wasser. Die bekannte Reaction mit Chlorkalklösung ist viel weniger empfindlich, die Färbung lässt sich kaum mehr beobachten, wenn im Liter 0,0386 Grm. oder 1 Thl. Anilin auf 25900 Thl. Wasser vorhanden sind. Der Niederschlag ist in Salzsäure löslich, in verdünnter Schwefelsäure sowie in Natronlauge dagegen nicht. Beim Stehen, rascher beim Erwärmen, färbt es sich nach und nach dunkelroth.

In einer wässrigen Toluidinlösung entsteht durch Bromwasser ein anfangs gelblicher, später röthlichwerdender Niederschlag, der in Salzsäure sich löst, in verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge dagegen unlöslich ist. Diese Reaction ist jedoch viel weniger empfindlich, als diejenige auf Anilin. —

Man erhält ferner bei einer Anzahl von Alkaloïden mit Bromwasser Fällungen, ähnlich wie solche auch durch Jodtinctur enstehen. So treten in nicht zu verdünnten Lösungen der Salze von Chinin, Chinidin, Cinchonin, Strychnin und Narkotin gelbe oder orangefarbene Niederschläge auf, welche in Salzsäure löslich, in Kali und Ammoniak unlöslich sind. Eine wässrige Nicotinlösung giebt auch bei starker Verdünnung einen orangerothen Niederschlag. Beim Stehen sondern sich gelbe ölige Tropfen ab, welche beim Kochen in Wasser verschwinden. Die rückständige Flüssigkeit wird durch Bromwasser von Neuem gefällt. Morphin giebt anfangs einen weissen Niederschlag, der aber bald wieder verschwindet. (*Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 4. Jahrgang.*)

R. B.

Die Molecular-Rotation als Mittel zur Bestimmung der Alkaloïde in den Chinarinden.

Die Molecular-Rotationen derjenigen Chinaalkaloïde, welche allgemein anerkannt, sind nach de Vry folgende:

Chinin.
in alkoholischer Lösung $[a]_j$ = 184°,35
in saurer Lösung $[a]_j$ = 287,16

Chinidin
in alkoholischer Lösung $[a]_j$ = 250°,75
in saurer " $[a]_j$ = nicht bestimmt.

Cinchonin
in alkoholischer Lösung $[a]_j$ = nicht bestimmt,
in saurer " $[a]_j$ = 190°46

Cinchonidin
in alkoholischer Lösung $[a]_j$ = 144,61
in saurer " $[a]_j$ = nicht bestimmt.

Ausser diesen 4 allgemein anerkannten Alkaloïden existirt noch ein 5tes, das amorph, in Aether löslich ist und dessen Verbindungen mit Säuren gleichfalls amorph sind. Es ist schwach rechts ablenkend.

Aus obigen Angaben geht hervor, dass die Chinaalkaloïde nicht nur in verschiedenem Grade, sondern auch in verschiedener Richtung ablenken. Bei der optischen Untersuchung der Gesammtalkaloïde einer gegebenen Chinarinde können daher drei Fälle eintreten:

1) Die Alkaloïde zeigen gar keine Ablenkung; diese würde eintreten, wenn die relativen Mengen derselben von der Art wären, dass sie sich gegenseitig aufhöben.

2) Ablenkung zur Rechten, wenn die Menge des Chinidins, Cinchonins oder des amorphen Alkaloïds die des Chinins oder Cinchonidins überwiegt.

3) Ablenkung zur Linken, in welchem Falle Chinin und Cinchonidin die andern Alkaloïde überwiegen.

Wie beim Chinin die Ablenkung verschieden ist, je nachdem es in Alkohol oder in verdünnter Säure gelöst wurde, so wird wahrscheinlich bei den andern Alkaloïden ein Gleiches statt finden.

Da von den fünf genannten Alkaloïden zwei, nemlich Chinin und das amorphe Alkaloïd in Aether leicht löslich, die andern hingegen sehr schwer löslich sind, so ergiebt sich, dass wenn die Gesammtalkaloïde mit Aether behandelt werden, die von dem darin unlöslichen Antheil bewirkte Ablenkung von der zuvor beobachteten abweichen wird. Die Differenz kann folgende sein:

1) Keine Ablenkung, wenn der in Aether unlösliche Antheil genug Cinchonidin enthält, um die entgegengesetzte des Cinchonins zu neutralisiren.

(Auch Chinidin, als dextrogyre Substanz, kann das lävogyre Cinchonidin neutralisiren, beide scheinen jedoch kaum je mit einander in einer Rinde vorzukommen.)

2) Ablenkung zur Rechten, wenn das in Aether Unlösliche aus Cinchonin oder Chinidin oder aus beiden zusammen besteht, oder das etwa vorhandene Cinchonidin überwiegt.

3) Ablenkung zur Linken, wenn das in Aether Unlösliche ganz oder hauptsächlich aus Cinchonidin besteht.

Die Hauptschwierigkeit bei derartigen Beobachtungen liegt darin, dass man die Lösungen der Alkaloïde nicht hinreichend ungefärbt erhalten kann. Am zweckdienlichsten ist es, nachdem man den Gesammtgehalt einer Rinde an Alkaloïden bestimmt hat, dieselben in verdünnter Essigsäure aufzulösen, mit etwas Bleiessig zu versetzen und das Blei durch Schwefelwasserstoff zu präcipitiren. Das Schwefelblei entfärbt stark. Man filtrirt und präcipitirt mit Aetznatron, wäscht und trocknet den Niederschlag, der jetzt zur optischen Prüfung geeignet ist. Zunächst Bestimmung des Gewichts = p, dann Lösung in verdünnter Schwefelsäure und Messung des Volums der Solution = V. Die Lösung wird in einer 100 Millimeter langen Röhre der Untersuchung unterworfen. Sind die verschiedenen Alkaloïde in solchen relativen Mengen vor-

handen, dass sie sich neutralisiren, so erhält man 0^0 und hat dies einfach zu notiren; findet aber Ablenkung statt, so notirt man sie als a^0 = dem Betrage derselben nach rechts oder links. Man hat damit die nöthigen Data zur Berechnung der Molecular-Rotation = (a) j der gemischten Alkaloïde, indem man die Formel gebraucht

$$[a]\,j = \frac{a^0\,V}{p.} \nwarrow \text{ oder } \nearrow$$

(*Pharmac. Journ. and Transactions. Nr. LIII — LVII. Third-Ser. July 1871. p. 1. ff.*). *Wp.*

Man vergleiche O. Hesse, über die Anwendung der Polarisation zur Bestimmung des Werthes der Chinarinden. (*Archiv d. Pharm. Oct. 1871, II. R. Bd. 148, S. 27.*).

H. L.

Cyanwasserstoffsaures Morphin

erhält man nach Maisch durch Fällung einer neutralen Morphinsalzlösung mit Cyankalium. Es ist fast unlöslich in Wasser, sowie in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, dagegen wird es von Säuren leicht gelöst, wesshalb Morphinsalzlösungen durch Blausäure nicht gefällt werden. (*Americ. Journ. of Pharmacy. Jan. 1871. p. 258.*). *Wp.*

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Kodeïn.

Wright hat nachgewiesen, dass sich durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Kodeïn drei Basen bilden, die er Bromkodeïn, Deoxykodeïn und Bromtetrakodeïn nennt. Ueber die Darstellung und das Verhalten des letztern giebt er nun weitere Auskunft.

Man erhitzt Kodeïn mit dem dreifachen Gewicht 48procentiger Bromwasserstoffsäure zwei Stunden lang im Wasserbade, verdünnt mit Wasser und fällt mit kohlensaurem Natron. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit Aether behandelt, welcher die beiden erstgenannten Basen auflöst. Den unlöslichen Rückstand löst man in schwacher Bromwasserstoffsäure auf und fügt allmählig concentrirte Säure hinzu, wodurch das Hydrobromat des Bromtetracodeïns gefällt wird.

Das zweite Präcipitat hiervon wird in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Sodalösung gemischt und diese Lösung abermals mit Bromwasserstoffsäure gefällt. Man erhält weisse, amorphe Flocken, welche, über Schwefelsäure getrocknet, beim Erhitzen bis 100° fest bleiben, aber, im feuchten Zustande erwärmt, sich in eine dunkel gefärbte, theerige Masse verwandeln. Sie sind das Bromwasserstoffsäure-Bromtetrakodeïn $= C^{72}H^{83}BrN^{4}O^{12}, 4HBr$. Kohlensaures Natron fällt hieraus einen weissen, sich schnell dunkelgrün färbenden Körper, dessen Zusammensetzung zeigt, dass die abgeschiedene Base Sauerstoff aufgenommen hat. Die frisch gefällte Base ist in Wasser schwach löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzwasser wieder gefällt. In Aether und Benzol ist das Bromtetrakodeïn fast ganz unlöslich, in Alkohol nur wenig löslich. Wird dasselbe in schwacher Salzsäure gelöst, durch starke Säure wieder gefällt und diese Operation mehrmals wiederholt, so scheint das Brom darin durch Chlor ersetzt zu werden, man bekommt schliesslich ein Chlortetrakodeïn.

Mit der Bildung der drei oben genannten Basen durch die Bromwasserstoffsäure ist deren Wirkung auf das Kodeïn noch nicht geschlossen; vielmehr entstehen neue Producte bei längerem Erhitzen mit grössern Mengen der Säure. Geschieht dies nemlich in einem zugeschmolzenen Glasrohre, so findet sich eine Schicht Methylbromid auf dem theerartigen Inhalt des Rohrs. Wenn letzterer, in Wasser gelöst und fractionirt, verschiedene Male durch Bromwasserstoffsäure wieder gefällt wird, so resultiren weisse Flocken eines Körpers, welchen man seiner Zusammensetzung nach Bromtetramorphin nennen kann.

$$\underset{\text{Bromtetrakodeïn.}}{C^{72}H^{83}BrN^{4}O^{12}} + 4HBr = 4CH^{3}Br + \underset{\text{Bromtetramorphin.}}{C^{68}H^{75}BrN^{4}O^{12}}$$

Diese neue Bromverbindung geht eben so wie das Bromtetrakodeïn durch Behandlung mit Chlorwasserstoff in Chlortetramorphin über. Wie es scheint, existiren mehre Zwischenstufen zwischen dem Brom- und Chlor-Tetramorphin. Vier oder fünf sind von Wright dargestellt, doch ist bei der grossen Aehnlichkeit derselben für die Reinheit dieser Körper keine Garantie vorhanden.

Bei sechsstündigem Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Bromkodeïn mit dem dreifachen Gewicht 48procentiger Bromwasserstoffsäure auf 100° in einem zugeschmolzenen Glasrohr oder in offener Glasflasche, entwickelt sich reichlich Methylbromid. Das theerartige Product, in warmem Wasser gelöst

und mit kohlensaurem Natron gefällt, ist grösstentheils unlöslich in Aether und besteht aus Bromtetramorphin. Die ätherische Lösung mit Chlor- oder Brom-Wasserstoffsäure geschüttelt, giebt ein klebriges Liquidum, in dem sich beim Stehen Krystalle von chlor- oder bromwasserstoffsaurem Deoxykodeïn und einem niedrigeren Homologon bilden. Letzteres herrscht vor, wenn die Darstellung in offener Flasche vorgenommen wurde. Wright nennt dasselbe Deoxymorphin. (*Pharmac. Journ. and Transactions. Third. Ser. Part. XI. Nr. XLV—XLVIII. May 1871. p. 866. Das. Nr. LIII—LVII. July 1871. p. 84.*)
Wp.

Arbutin

Folia uvae ursi sind von Jungmann mit wesentlich gleichen Resultaten untersucht worden, wie sie Kawalier bereits erhalten hat. Das Arbutin erhält man nach dem Verfasser, wenn das Decoct der Blätter erst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig ausgefällt, die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, der Schwefelwasserstoff durch Erhitzen entfernt und das Filtrat zum weichen Extract abgedampft wird. Die in dem Extract nach einiger Zeit sich bildenden Krystalle werden zwischen Filtrirpapier gepresst und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Molybdänphosphorsäure ist ein empfindliches Reagens auf Arbutin, sofern sich eine mit Ammoniak versetzte Lösung desselben noch bei 140000 facher Verdünnung damit deutlich blau färbt.

Das von Hughes dargestellte sogenannte Ursin ist ein mit Gallussäure verunreinigtes Arbutin. (*Americ. Journ. of Pharmacy. May 1871. p. 202.*) *Wp.*

Das Melolonthin.

Es wurde von Ph. Schreiner neben Leucin, Sarkin, Xanthin, Harnsäure, oxalsaurem Kalk u. a. Salzen in den Maikäfern (Melolontha vulgaris) aufgefunden. Zur Darstellung dieser Körper wurde der wäss-

rige Auszug der zerquetschten Thiere durch Aufkochen von Albuminaten befreit, colirt, hierauf filtrirt und das eingeengte Filtrat mit Bleiessig gefällt. Aus dem Filtrate vom Bleiniederschlage wurde das überschüssige Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt, hierauf vom Schwefelblei abfiltrirt und auf ein kleines Volum eingeengt, wobei sich harnsaure Salze abschieden. Nach Entfernung dieser letztern durch ein Filter schied die Flüssigkeit, bis zur Syrupsconsistenz concentrirt, nach längerm Stehen Krystalle ab, welche unter dem Mikroskop neben den kugeligen Formen des Leucins wohl ausgebildete, nadelförmige Krystalle erkennen liessen. Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation schied sich nach mehren Tagen noch eine zweite ähnliche ab. Beide Krystallisationen vereinigt wurden zuerst mit viel Weingeist von 80%, dann 70% längere Zeit gekocht, wobei sich Leucin löste und ein weisser, flockiger Körper ungelöst zurückblieb, der unter dem Mikroskop gesehen, aus sehr feinen, kleinen Nadeln bestand. Aus dem 70% Weingeist schieden sich schon während des Filtrirens weisse sehr feine, mikroskopische Nadeln aus. Die Lösung dieser letztern Krystalle in heissem Wasser zeigte nach dem Erkalten und theilweisen Verdunsten des Lösungsmittels unter dem Mikroskop dieselben Formen — abgestumpfte rhombische Säulen mit 2 Endflächen — wie der aus Wasser umkrystallisirte, in Weingeist ungelöst gebliebene Körper, war also mit diesem identisch. In dem 70procentigen Weingeist hatte sich übrigens von diesem Körper nur eine sehr geringe Quantität gelöst. Eine nähere Untersuchung dieser Substanz erwies neben Stickstoff auch einen beträchtlichen Schwefelgehalt. Die Krystalle des Körpers, durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak rein dargestellt, sind vollkommen farblos, prachtvoll seideglänzend, geruch- und geschmacklos, hart, knirschen zwischen den Zähnen, lassen sich zu einem schweren Pulver zerreiben, verlieren bei 100° C. nichts am Gewicht und lösen sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, sehr wenig in Weingeist, dagegen leicht in Kali, Natron, kohlensaurem Natron, kohlens. Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und in Wasser, dem man nur einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, aus welcher letzteren Lösung der Körper bei allmähligem Verdunsten des Ammoniaks in grössern, tafelförmigen, rhombischen Formen auskrystallisirt. In Essigsäure sind die Krystalle schwerer löslich, als in den genannten Säuren. Die wässrige Lösung ist ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben. Mit Natronlauge

auf einem Silberblech erhitzt, geben die Krystalle einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber.

Beim Erhitzen auf Platinblech decrepitiren die Krystalle und verbrennen, ohne zu schmelzen, unter Entwickelung des Geruches nach verbrennenden Haaren. Die Elementaranalyse der Substanz führte zu der Formel $C^{15}H^{12}N^{2}SO^{3}$. Leider war die Menge derselben (aus 30 Pfund Maikäfern des Jahres 1870 wurden davon nur 1,56 Grm. gewonnen) zu gering, um eine ausführliche Untersuchung damit vornehmen zu können, und im Jahre 1871 war das Material nicht in der nöthigen Menge zu beschaffen. Ph. Schreiner nennt diesen Körper Melolonthin. (*Berichte der deutsch-chem. Gesellsch. in Berlin, 4. Jahrg.*).

R. Bender.

Wirkung des Sonnenlichtes auf Petroleum.

Unter gewissen Bedingungen absorbirt, wie Grotowsky beobachtete, das Petroleum im Sonnenlichte Sauerstoff, der dadurch in Ozon umgewandelt wird. Dabei färbt sich das Petroleum gelb, nimmt einen anderen Geruch an und brennt schwieriger als vorher. (*The Pharmac. Journ. and Transaction. Septbr. 1871, P. 226.*).

Wp.

II. Botanik und Pharmakognosie.

Ueber Eucalyptus-Kino

hat Prof. Dr. Julius Wiesner in Wien pharmacognostische Versuche veröffentlicht, welche er mit sog. Eucalyptus-Gummisorten der Sammlung des österreich. Apothek.-Vereins anstellte. Die letzteren stammen von dem um die australische Flora hochverdienten Director des botan. Gartens zu Melbourne, Dr. Ferd. Müller und waren von dem Herrn Apotheker Sonder in Hamburg dem genannten Vereine zugesendet worden.

Wiesner fand, dass der Hauptbestandtheil dieser Drogue Kino-Gerbsäure ist und konnte diese Säure in allen ihm zu Gebote stehenden Proben derselben nachweisen. Das Eucalyptus-Gummi gab, in Wasser gelöst, durch Schwefelsäure einen flockigen, blassrothen Niederschlag, welcher so lange gewaschen wurde, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirte. Der Niederschlag wurde nun in heissem Wasser gelöst und die Lösung nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Niederschlage abfiltrirt. Die rothe Lösung wurde im Vacuum zur Trockne verdunstet und lieferte als Rückstand zarte durchsichtige rothe Blätter, welche, mikroskopisch betrachtet völlig amorph und stark rissig erschienen. Diese, nach Berzelius' Darstellungsmethode gewonnene Kino-Gerbsäure löste sich in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht auf, die Lösung schmeckte zusammenziehend. Auch in Weingeist löst sich die Säure zu einer rubinrothen Flüssigkeit auf. Eisenchlorid bringt in der Auflösung der Kino-Gerbsäure aus Eucalyptus-Gummiarten eine schmutziggrüne Fällung hervor; nur die Gerbsäure aus dem Gummi von Eucalyptus obliqua gab mit Eisenchlorid einen schwarzvioletten Niederschlag.

Wiesner fand im Eucalyptuskino 15—17% Wasser. Es gab nur Spuren von Asche und liess keinen Zucker erkennen, ebensowenig Pectinstoffe. Hingegen kommt in einigen Sorten ein in Wasser auflösliches, dem Gummi arabicum nahe stehendes Gummi vor: in der Drogue von Eucalyptus gigantea Hook. in so grosser Menge, dass Stücken derselben in Weingeist sich gar nicht lösten. In einzelnen Sorten wurde etwas Catechin gefunden; Brenzcatechin scheint ein nie fehlender Bestandtheil des Eucalyptus-Kino zu sein.

Die physik. Eigenschaften des Eucalyptus-Kino stimmen im Allgemeinen mit denen des gewöhnlichen Kino überein. Das Eucalyptus-Kino bildet dunkelrothe Körner, deren dünne Splitter im Mikroskope völlig durchsichtig und amorph erscheinen. In kaltem Wasser sinken sie unter: spec. Gew. 1,11 und nach Entfernung der Luft 1,14. In Wasser lösen sie sich zu einer gelblichen, rothen oder bräunlichen Flüssigkeit von zusammenziehenden Geschmacke. Alle Sorten von Eucalyptus-Kino geben, mit Wasser geschüttelt, schäumende Lösungen.

Charakteristik der einzelnen Sorten von Eucalyptus-Kino:

1) Kino von Eucalyptus corymbosa Sm. Bloodwoodgum. Aus Victoria und Neusüdwales. Stücke auf frischer Bruchfläche stark glänzend, Farbe tiefroth, alte Bruchflächen röthlich bestäubt. — Unter allen Sorten am leichtesten löslich in Wasser, Lösung tief blutroth, von deutlichem Geruch nach Bordeauxwein, schwach sauer, beim Erkalten sich trübend, völlig frei von Gummi.

2) K. v. E. globulus Labill. Bröckelige lichtbraunroth gefärbte Masse, leicht lösl. in Wasser, Lösung blass gelbröthlich, schwach sauer, beim Erkalten sich stark trübend, beim Erwärmen sich wieder klärend. Frei von Gummi.

3) K. v. E. rostratus Schlecht. (E. robusta Sm.), Redgum. Bröckelig, zirkonroth, stellenweise lichtbräunlich, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, neutral, frei von Gummi. Mit Rindenstücken verunreinigt.

4) K. v. E. leukoxylon, F. Müller. Grosse schwarzrothe, mit fasrigen Theilen durchsetzte Stücke. Verhält sich wie Nr. 2.

5) K. v. E. corynocalix F. Müll. Bröckelige Masse, röthlichbraun, fettglänzend, mit Rindentheilen gemengt. In Wasser erst nach einiger Zeit, aber vollständig löslich;

Lösung schwach sauer, gelbröthlich, giebt beim Erkalten eine schwache Trübung. Frei von Gummi.

6) K. v. E. citriodora Hook, aus Queensland. Poröse, etwas grünlich schimmernde Stücke vom Aussehen der Aloë socotrina. Mit Rinde gemengt. Leicht löslich in Wasser, die Lösung riecht bordeaux-weinähnlich, reagirt schwach sauer, hat gelbliche Farbe und trübt sich beim Erkalten.

7) K. v. E. maculata Hook., spotted gum. (dieser E. liefert Ironbark) Neusüdwales. Stimmt mit Nr. 6 völlig überein.

8) K. v. E. calophylla R. Br. Bröckelig, Körnchen theils lichtbräunlich, theils zirkonroth. Leichtlöslich in Wasser, Lösung gelblich, schwach sauer, trübt sich beim Erkalten, ist gummifrei.

9) K. v. E. amygdalina Labill. Stücke schwarz und nur in ganz dünnen Splittern zirkonroth im durchfallenden Lichte; fettglänzend, sehr zähe. Reich an fibrösen Rindenstücken. In Wasser leicht löslich, Lösung neutral, zwiebelroth, trübt sich beim Erkalten.

10) K. v. E. piperita Sm. Stücke dicht, zirkonroth, durchscheinend. Leichtlöslich in Wasser; Lösung gelblichroth, neutral, gummifrei. Trübt sich nicht beim Erkalten.

11) K. v. E. pilularis Sm. Black butlgum. Stücke theils matt, erdig, theils schwach fettglänzend, tief rothbraun. Leichtlöslich in Wasser, Lösung roth, schwach saner, Trübung beim Erkalten. Spuren von Gummi.

12) K. v. E. fabiorum Schlecht. Stücke tiefschwarzroth, etwas durchscheinend, auf frischem Bruche starkglänzend. In Wasser nicht leicht löslich, Lösung gelblich, schwach sauer, trübt sich beim Erkalten, enthält Gummi.

13) K. v. E. fissilis Müll. Tropfenartige, zähe, schwarzrothe Stücke, zirkonroth durchscheinend, auf frischem Bruch fettglänzend. Lösung röthlich, neutral, trübt sich nicht beim Erkalten.

14) K. v. E. gigantea Hook. Zähe, tropfenartige, zirkonrothe Stücke, schwerlöslich in Wasser; Lösung bräunlich, neutral, trübt sich nicht, ist reich an Gummi.

15) K. v. E. viminalis Labill. Spröde, kinoartige Stücke. Löst sich nur unvollkommen in Wasser mit lichtbräunlicher Farbe. Enthält etwas Gummi.

16) K. v. E. obliqua Lher. Kinoartige Stücke, leicht und völlig löslich in Wasser, Lösung tiefroth, neutral, trübt sich nicht und ist gummifrei.

Die wässrigen Lösungen aller dieser Eucalyptus-Kinosorten geben mit verd. Schwefelsäure eine blassrothe, flockige Fällung; mit Fe^2Cl^3 eine schmutziggrünen Niederschlag (wie beim gewöhnl. Kino); nur beim Kino von Euc. obliqua einen dunkelvioletten. Ammoniak bringt keine Fällung, sondern nur tiefere Färbung hervor. Mit Salzsäure, dann mit Ammoniak behandelt, entsteht bei Kino v. E. gigantea eine gelbröthliche Fällung, die an der Luft rostroth wird; beim Kino v. E. obliqua entsteht tief violette Färbung, beim K. v. E. viminalis schwärzt sich die Fällung an der Luft. —

Wiesner besitzt eine in der Abtheilung „Neusüdwales" der Pariser Ausstellung (1867) erworbene Probe von Gummi, die von Eucalyptus resinifera Sm. stammt; er erhielt sie vom Director d. bot. Gartens zu Sydney, Dr. Moore und ist dieselbe jetzt Eigenthum der Waarensammlung des Wiener Polytechnikum. Diese Drogue ist in der That nichts anderes, als ein echtes Gummi, spontan aus dem Stamme hervorgeflossen, ein Product derselben Pflanze, wie das Eucalyptus-Kino. Bentham und Müller führen von Euc. resinifera an ein „grey gum" (das echte Gummi) und ein „red gum" (eine Kinosorte).

Ueber die Bereitung des Eucalyptus-Kino ist Wiesner nichts bekannt; aber es wird wohl ein Rindenextract sein, welches künstlich eingetrocknet wurde. Es kann zum Gerben und Färben benutzt werden; zu den besten Sorten gehört das Kino von E. corymbosa, rostrata und citriodora, zu den geringsten das von E. fabiorum, gigantea und viminalis.

Die Herren Melch. Hook und Robert Schlesinger unterstützen Prof. Wiesner bei den mitgetheilten Untersuchungen. *(Zeitschrift des allg. österreich. Apoth.-Vereins. 10. Juli 1871. Nr. 20, S. 497—502.)* *H. L.*

Eine merkwürdige Schmarotzerpflanze.

Graf Solms macht Mittheilungen über eine auffallende und merkwürdige Schmarotzerpflanze aus der Familie der Lennoaceen, die den Namen Ammobroma Sonorae Torr. führt. Derselbe fand die Pflanze im Nachlass des Prof.

v. Schlechtendal, welcher dieselbe 1858 von Dr. med. Behr in San Franzisco erhielt. Letzterer hatte sie aus den Händen Schuchardt's, welcher mittheilte, dass die Pflanze in den Sandhügeln der Coloradowüste zwischen Pilot-Krob und Cooks-Wiles gefunden werde. Zuerst wurde die Pflanze von Colonel Grays Surveying Party am Golf von Californien beobachtet.

Das Gewächs gleicht, wenn aus dem Grunde genommen, dem Spargel, ist lichtgelb, wird aber in wenigen Minuten am Sonnenlichte dunkelbraun. — Die Indianer am Golf haben viel dunklere Zähne, als die anderen Stämme und wird dieses dem häufigen Genusse dieser Pflanze zugeschrieben. — Der frische Stengel hat $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Zoll im Durchmesser, ist oft 3—4 Fuss lang und endigt in kleinen Wurzeln, die jedenfalls auf den Wurzeln oder dem Holze verschütteter Mosquitbäume wuchern. Behr vermuthete, dass diese Bäume eine Art Algarobie seien.

Nach Schuchardt's Angaben untersuchte Andrew J. Gray 1854 die Wüste von Californien behufs einer zu erbauenden Pacificbahn und fand dabei die erwähnte Pflanze. — Die erste in einem wissenschaftlichen Werke gegebene Kunde findet sich bei Asa Gray, wo sie von Dr. Torrey als grosser, fleischiger Wurzelparasit beschrieben wird, der im nackten Sande der Wüste am Nordende des Golfs von Californien wächst und für die Popigo-Indianer ein wichtiger Nahrungsgegenstand ist. Die frische Pflanze wird geröstet und schmeckt dann wie Bataten, oder sie wird getrocknet und weniger schmackhaften Speisen beigemischt.

Der Entdecker Gray berichtet darüber: „Westlich von Turzon und Tobac gegen den Golf von Californien liegt das Land der Popigo-Indianer. Von Sonvite aus untersuchte ich die Ufer des Golfs nahe der Adairbucht, welche vollständig von einer Reihe Sandhügeln eingeschlossen ist, die sich gegen Nordost bis zum Colorado ziehen und sich südlich, so weit, das Auge reicht, erstrecken. Obgleich die Sandhügel eine schreckliche Wüste bilden, hat doch die Natur da, wo in 8 Monaten kein Regen fällt, für den menschlichen Unterhalt eines der nahrhaftesten und wohlschmeckendsten Gewächse geschaffen.“ — Die Pflanze findet sich sehr reichlich in den Hügeln und ist mit Ausnahme des obersten Theils in den Sand vergraben. Der im Sande verborgene, fusslange Stengel ist seiner ganzen Länge nach mit zahlreichen, spiralig geordneten, gestreckt zungenförmigen Nebenblättern besetzt,

welche ebenso wie der sie tragende Stamm mit vielen kleinen, gegliederten Drüsenhaaren besetzt sind. Weiter nach oben, in der Höhe, in welcher sich der Stengel trichterförmig zu erweitern und sein Ende zum Blüthenboden umzubilden beginnt, vermehrt sich unter beständiger Verkleinerung derselben die Anzahl der ihn bedeckenden Nebenblätter, deren Behaarung zugleich immer länger und krauser wird.

Eben solche kleine wollhaarige Niederblätter bedecken in dichtester Aneinanderreihung die Unterseite des schneckenförmigen, zurückgerollten Randes des Blüthenbodens und erfüllen fast vollständig den engen Raum, der zwischen ihm und der Stengeloberfläche bleibt. Dieser Blüthenboden, der einzige aus dem Sande hervorragende Theil des Stengels, bildet einen mässigen, flach tellerförmigen Körper, der an seiner Oberfläche und an seinem dicken, wulstartigen steil abfallenden Rande ein eigenthümlich wolliges Aussehen hat. Macht man einen radialen Längsschnitt durch denselben, so erkennt man, dass er aus zwei wesentlich verschiedenen Theilen besteht; der untere ist ein Blüthenboden von mässiger Dicke, der sich aus dem verbreiteten Stengelende bildet, der obere ist eine die Blüthen bergende Schicht, von weit aus grösserer Mächtigkeit und wollartigem Anschein, welcher den Blüthenboden überzieht. Diese Schicht ist aus sehr zahlreichen, dicht aneinander gedrängten Blüthen gebildet und verdankt ihren dichten Zusammenhang und ihre eigenthümliche Beschaffenheit einer eigenen, ganz charakteristischen Behaarung der langen schmalen Kelchzipfel jeder einzelnen Blüthe. Diese werden nemlich durch die sehr zahlreichen, gekräuselten und vielfach mit denen der Nachbarn verschlungenen Haare vollkommen verflochten, sodass sie zusammen eine gleichartige, elastische, lockere Masse bilden. In den Höhlungen derselben sitzen die Blüthen. Jede einzelne sitzt auf einem ziemlich dicken Stiel, dessen Länge je nach der Stellung der Blüthe am Rande oder in der Mitte des Blüthenbodens verschieden ist. Der Kelch ist vieltheilig und schwankt die Zahl der Zipfel zwischen 6 bis 10. Diese sind lang und fadenförmig, doch kommen zwischen den Blüthen auch Hochblätter vor, welche in Gestalt und Behaarung den Kelchzipfeln gleichen. Die Krone ist röhrenförmig, am äussersten Rande sechsspaltig, violett. Die 6 kronenständigen Staubgefässe stehen abwechselnd mit den Kronenzipfeln und tragen eine vierfächrige Anthere. In der Mitte der Blüthe ist der merkwürdig gebildete Fruchtknoten, welcher einen kreisförmigen Umfang mit ziemlich steiler, in der Richtung nach aussen

ansteigender Seitenwand hat, die an ihrem obern Rande mit einer sonst völlig flachen Oberdecke eine ziemlich scharfe, genau ringförmige Kante bildet. Aus dem Mittelpunkte erhebt sich der dicke Griffel mit knopfförmiger Narbe. Nach der Befruchtung schwillt der Fruchtknoten bedeutend an, seine obere scharfe Kante rundet sich ab, so dass die Frucht der einer Malve sehr ähnlich wird. Die Blüthenbasis wächst eine Zeitlang mit, trennt sich dann aber durch einen ringförmigen Querriss vom Blüthenboden, vertrocknet und wird so von den überragenden, untereinander verfilzten Kelchzipfeln festgehalten. Die Frucht ist ein in seiner Art einzig dastehender Uebergang von der Kapsel- zur Steinfrucht. (*Abhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Halle. Bd. XI. Heft 2; daraus in Gaea, 7. Jahrg. Heft 10. p. 598—602.*).

C. Schulze.

Indische Gummi-Nüsse.

Unter diesem Namen werden die Samen einer Strychnos-Art aus Ostindien nach Neu-York importirt, welche nach Maisch jedoch weder Brucin noch Strychnin enthalten. Sie sind fast kuglig, mit 2 ungleich convexen Hälften; um die grösste Circumferenz zieht sich eine Linie; die Farbe ist schmutzig graubraun; die ganze Oberfläche ist angedrückt behaart. Unter dem dünnen Integument befindet sich ein horniges Albumen, welches eine kreisrunde Höhle einschliesst, in welche der Embryo hineinragt. (*Americ. Journ. of Pharmacy. Jun. 1871. p. 241.*). *Wp.*

Entdeckung von Curcuma als Verfälschung der Rhabarber und des gelben Senfs nach Maisch.

Man schüttelt das verdächtige Rhabarberpulver einige Minuten mit starkem Weingeist und filtrirt. Das Filtrat ist braungelb, bei Gegenwart von Curcuma heller. Eine concentrirte Boraxlösung erzeugt darin in beiden Fällen eine tiefbraunrothe Farbe, aber die Tinctur von reiner Rhabarber

nimmt auf Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss sofort eine hellgelbe Farbe an, während sie von verfälschter bloss etwas heller wird. Diese Reaction gründet sich darauf, dass Boraxsäure Curcumagelb ähnlich färbt, wie die Alkalien, dass sie aber auf die löslichen Rhabarberbestandtheile nicht wirkt. — Mit Senf verfährt man ebenso. (*Americ. Journ. of Pharmacy. Jun. 1871. p. 259.*). *Wp.*

Campherpulver.

Nach Rother verhütet man das Krystallinischwerden des durch Zerreiben mit Alkohol bereiteten Campherpulvers, wenn man mit dem Alkohol zugleich etwas Ricinusöl anwendet 1 Th. auf 30 Th. Rother macht darauf aufmerksam, dass sich Campher in kaltem Wasser reichlicher löst, als in lauwarmen. (*Americ. Journal of Pharmacy. Jun. 1871. p. 269.*). *Wp.*

Conservirung von Oleum Aurantii und Ol. Citri nach Fruh.

Man mischt die Oele auf 1 Pfund mit einer Unze Alkohol, schüttelt und fügt eine Unze Wasser hinzu, welches dem Oele den Alkohol wieder entzieht und sich am Boden des Gefässes sammelt. Auf der Oberfläche dieses verdünnten Weingeists bemerkt man meist eine dünne Schicht von harzartiger Beschaffenheit, durch deren Absonderung eben die Oele conservirt zu werden scheinen. (*Americ. Journ. of Pharmacy. May 1871. p. 201.*). *Wp.*

Kinotinctur.

Um das Gelatiniren derselben zu verhüten, soll man 1 $^1/_2$ Unzen Kino im Deplacirungsapparat mit einem Gemisch

von Weingeist (0,835) acht Unzen, Wasser und Glycerin je vier Unzen, ausziehen. (*Americ. Journ. of Pharmacy. Aug. 1871. p. 344.*). *Wp.*

Prüfung des peruvianischen Balsams auf seine Reinheit.

Aechter Bals. peruvianum zeigt nach Lichtenberg und Stoltze ein spec. Gew. von 1,150, nach Brandes und Reiche von 1,1475, nach Pharm. Germaniae von 1,15 bis 1,16. An einen ächten peruv. Balsam muss die Anforderung gestellt werden, dass sein spec. Gewicht höher als 1,125 sei; er muss also in einer Kochsalzlösung untersinken, welche bei einem Verhältniss von 1 Th. Chlornatrium in 5 Th. Wasser dieses spec. Gew. besitzt. Ein Gehalt an fetten oder äther. Oelen erniedrigt d. sp. Gewicht. (*Apotheker-Zeitung 1871, Nr. 43; Polyt. Notizblatt 1872, Nr. 1.*).

H. L.

III. Technische Notiz.

Das Springen von Glasgefässen

durch Temperaturwechsel verhütet Simpson auf die Weise, dass er eine etwa einzugiessende heisse Flüssigkeit an einem in das Gefäss gestellten Metallstabe (Eisen oder Messing) hinabfliessen lässt. (*Americ. Journ. of Pharmacy. May 1871. p. 196.*). *Wp.*

D. Literatur und Kritik.

C. G. Quarizius, die künstliche Darstellung aller gangbaren moussirenden Getränke, sowohl der Schaum-Weine, wie auch der Mineralwässer (Erfrischungs- und medicinischen Wässer), nebst circa 500 Analysen der berühmtesten Heilquellen Deutschlands und der angrenzenden Länder. 3. Auflage, durchaus neu nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft und technischer Erfahrung bearbeitet von Dr. N. Gräger. Mit 43 Abbildungen. Weimar 1870. Verlag v. Bernhard Friedrich Voigt. 8. 203 Seiten.

Die letzten Jahre haben der Literatur über Bereitung der künstlichen Mineralwässer ausser einer neuen Auflage des bekannten Hager'schen Werkes das von Lachapelle & Glover in der deutschen Uebersetzung, Berlin, Wiegand & Hempel 1869, ferner noch das Werkchen von Gebr. Schultze in Berlin und die verdienstvolle Arbeit des Apothekers Hirsch gebracht, nicht zu gedenken der Sammlung von Vorschriften etc. des Apotheker Gressler in Halle, die für 1 Louisd'or nur versiegelt diejenigen erhalten können, welche nicht zugleich jener Firma einen Mineralwasserapparat abkaufen. Glücklicherweise können wir das Buch von Gressler, welches auf so mysteriöse Weise und zu einem so hohen Preise verkauft wird, entbehren. Das Dunkel, welches früher um die Anfertigung der künstlichen Mineralwässer sich wob, ist verschwunden. Jedem mit den geeigneten Kenntnissen ausgerüsteten Menschen ist es möglich gemacht, die Fabrikation guter kohlensaurer Wässer ausüben zu können. Wir danken dies Verhältniss zum guten Theil den Verfassern der oben genannten Werke. Beim Studium derselben nimmt man aus jedem etwas Neues mit hinweg. — Eben erschien auch noch das Werkchen des Apothekers und Mineralwasserfabrikanten Th. Weiss in Friedrichshafen über die Darstellung künstlicher Mineralwässer, was Referent aber nur erst aus der Anzeige kennt.

Verfasser des hier zu besprechenden Werkes betreibt die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer schon lange Zeit wie auch die Darstellung künstlicher Schaumweine, und ist als erfahrener Techniker seit lange bekannt, deshalb ganz geeignet, durch seine eigenen Erfahrungen Andere zu belehren

Gehen wir zu dem Buche selbst über. Nach einer kurzen Einleitung, in welcher darauf hingewiesen wird, wie man das Imprägniren mit Kohlensäure mehr und mehr ausser an Wasser auch auf Liqueure und Biere anwendet, um den angenehmen Geschmack und die Haltbarkeit derselben

zu vergrössern, obgleich der Verbrauch von kohlensaurem Wasser als tägliches Genussmittel nützlicher sei für die Menschen, — bespricht Verfasser in der

ersten Abtheilung die Mineralwässer selbst in 10 Kapiteln.

Das 1. Kapitel behandelt die natürlichen Mineralwässer und die Entstehung derselben. Verfasser verbreitet sich namentlich auch über die Temperaturen, welche je nach der Tiefe der Quelle den einzelnen Quellen zukommen und endet mit der Aufzählung von 9 Gruppen derjenigen Mineralwässer, die zu Heilzwecken dienen.

Im 2. Kapitel werden uns die künstlichen Mineralwässer und deren Darstellung angeführt. Es wird darauf hingewiesen, dass man annehmen muss, dass die Constitution der künstlichen Mineralwässer die gleiche sei wie die der natürlichen, sobald die Analyse eines richtig dargestellten künstlichen Wassers dieselben Bestandtheile ergebe. Bezüglich der Extractivstoffe, die man aber für wirkungslos halten muss, so wie bezüglich des Kohlensäuregehaltes, weichen allerdings die künstlichen Wässer von den natürlichen ab. Verfasser warnt, moussirende Getränke überhaupt zu stark mit Kohlensäure zu imprägniren; bei Luxuswässern sollten 3, bei Limonaden und Wein 4 Atmosphären das Maximum des Druckes betragen, da der Verlust an Kohlensäure nur um so grösser ist, je grösser die Kraft, mit der die Flüssigkeiten ausströmen.

Leider ist der Laie wenig geneigt, die Wahrheit dieses Verhältnisses anzuerkennen.

Das 3. Kapitel behandelt die Materialien und zunächst die Kohlensäure. In populärer Weise werden die chemische Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses Gases ausführlich behandelt, dann wird zur Darstellung desselben übergegangen, und anerkannt, dass der Magnesit die reinste Kohlensäure liefert; wo Marmor zu Gebote steht, ist dieser das beste Material, überhaupt aber die Bereitung aus kohlensaurem Kalk und Salzsäure die gewöhnlichste. Der quantitativen Nachweisung der, der Kohlensäure beigemengten Luft, die höchstens bis zu 3% vorhanden sein darf, ist gedacht.

Der folgende Abschnitt dieses Kapitels ist dem Wasser gewidmet. Eine Beimischung von Ammoniak, Salpetersäure und salpetrigsauren Salzen und organischen, in der Zersetzung begriffenen Stoffen machen das Wasser zu der Bereitung von Mineralwässern ganz ungeeignet. Es wird die chemische Prüfung der Brunnenwässer abgehandelt, namentlich auch die Bestimmung des Härtegrades mittels titrirter Seifenlösung angeführt, wobei die Statistik des Wassers und der Gewässer von Dr. Hugo Trommsdorff warm empfohlen wird. Der Bedenken, welche zunächst durch die Professoren Ludwig und Reichardt gegen die Anwendung von Seifenlösung ausgesprochen worden sind, Erwähnung zu thun, ist unterlassen worden. Verfasser beklagt mit Recht, dass sich viele Mineralwasseranstalten in Händen von Männern befinden, die nicht fach- und sachkundig sind, und die desshalb meist ein Product liefern, welches den wissenschaftlichen Anforderungen so wenig wie den Anforderungen des Gaumens entspricht.

4. Kapitel.

Apparate. A. Continuirliche Apparate.

Dahin gehört der Apparat von Lachapelle, der auf 12 Seiten eingehend beschrieben und durch Zeichnungen der einzelnen Theile und

des ganzen Apparates auf 2 lithographirten Tafeln erläutert ist. Dieser Apparat ist dem älteren von Bramah, ohne Waschgefässe, vorzuziehen. Wasser und Kohlensäure werden hier mittels einer Pumpe gleichzeitig oder abwechselnd in dem Maasse einem Gefässe zugeführt, in welchem kohlensaures Wasser durch Abziehen daraus entleert wird. Referent verweist im Uebrigen bezüglich der continuirlichen Apparate auf das Werkchen selbst.

B. Intermittirende Apparate.

Nach dem sogenannten Genfer System. Verbessert wurden dieselben durch Polsdorf und Wiegmann. Ein solcher Apparat ist ebenfalls durch eine Zeichnung erläutert. Er zerfällt 1, in den Kohlensäure-Entwickelungsapparat und 2, hauptsächlich wenigstens, in Gasometer und Luftpumpe. (Verfasser schreibt „der Gasometer, der Manometer" etc.) Die 3. Abtheilung des Apparates bildet das Mischungsgefäss.

Den Entwickelungsgefässen aus Metall, namentlich den bleiernen, zieht Verfasser die aus gebranntem Thon vor, die den gewöhnlichen Atmosphärendruck aushalten. Die grössere Zerbrechlichkeit der letztern entspricht ihrer Billigkeit (2 Thlr. gegen 15 — 20 Thlr.) Dass bleierne nach 3 — 4 Jahren schon ausgedient haben, muss im Allgemeinen bestritten werden, es kömmt dabei allerdings Alles auf die ursprüngliche Güte der Arbeit und die Behandlung des Apparates beim Gebrauche an. Glocken von Zink glaubt Verfasser ebenfalls empfehlen zu können. Als Sperrflüssigkeit wird eine 15 bis 20 procentige Chlorcalciumlösung empfohlen, welche durch Zusatz von Kalkmilch vollkommen neutral gemacht ist. Das Zink conservirt sich nach des Verfassers Erfahrungen sehr gut, besser als in reinem Brunnenwasser. Die Lauge nimmt niemals einen dumpfig-modrigen Geruch an, und gefriert selbst bei der strengsten Kälte nicht. Der von der gegebenen Zeichnung abweichenden Construction intermittirender Apparate, wie solche z. B. namentlich in Berlin von Deiters, Lenz, Paalzow etc. gefertigt werden, hat Verfasser nicht gedacht. Dieselben sind aber jetzt sehr verbreitet in Norddeutschland und lassen an Zweckmässigkeit der Construction nichts zu wünschen übrig.

C. Der Selbstentwickeler.

Der von Ozouf construirte wird beschrieben und durch eine Abbildung erläutert. Diese Apparate, welche Huger als „halbe Apparate" bezeichnet, werden nicht empfohlen, da sie zu grosse Aufmerksamkeit bei der Arbeit erfordern und bei ihnen Explosionen leicht vorkommen können.

Die vor der neuen Beschickung im Apparate noch vorhandene Kohlensäure muss man bei dieser Construction in die Luft entweichen lassen. Der Combination des Pumpenapparates mit dem Selbstentwickeler, die jetzt sehr häufig im Gebrauch ist, ist ebenfalls im vorliegenden Werk nicht gedacht worden.

D. Die Waschgefässe und der Kohlencylinder.

Die erste Waschflasche soll zweckmässig Eisenvitriollösung (1 : 10 — 20), die zweite eine 5 — 6 procentige Lösung von zweifach kohlensaurem Natron, die dritte eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder von Eisenchlorid enthalten. Zweckmässig ist es, noch

eine 4. Waschflasche, welche nur Wasser enthält, einzufügen. Statt des zweifach kohlensauren Natrons wendet man wohl häufiger einfach kohlensaures Natron an. Das Wasser zur Füllung dieser Flasche muss ausgekocht werden und wieder erkaltet sein. Referent meint, dass der Kohlencylinder seine Stellung besser zwischen Gasometer und Mischungscylinder erhält, als zwischen der letzten Waschflasche und Gasometer. Um bei Wässern, die kohlensaures Eisenoxydul oder- Manganoxydul enthalten, den Sauerstoff aus der Kohlensäure völlig zu entfernen, soll zwischen Gasometer und Luftpumpe noch eine Waschflasche angebracht werden, die eine Flüssigkeit aus 20 Theilen Eisenvitriol in 100 Theilen Wasser gelöst enthält, wozu noch eine gleich starke Lösung von einfach kohlensaurem Natron gegeben worden ist.

E. Die Pfropfmaschine und die Verkorkung der Flaschen.

Es wird die Zupfropfmaschine beschrieben und durch eine Zeichnung erläutert, die aus dem Handwörterbuche der reinen und angewandten Chemie entlehnt ist. Die Fehler dieser Construction werden angegeben und es wird darauf aufmerksam gemacht, dass gerade mit der Maschine verkorkte Flaschen meist bis 20% mehr nässende geben, als mit der Hand gekorkte. Man muss bei ersterer Art der Verkorkung nur etwas konische Korke verwenden. Bei der Verkorkung mit der Hand wird empfohlen, die Flaschen schon vor der Füllung mit Drahtschlinge zu versehen.

F. Die Siphons.

Die Construction derselben wird beschrieben und durch 2 Abbildungen verdeutlicht, ebenso die Füllung derselben und der dazu gehörige Apparat. Hieran schliessen sich:

G. Die transportabeln Cylinder, Trinkhallen und Trinkstätten.

Es werden zunächst die Ausschank-Cylinder mit Rührwellen beschrieben. Referent bemerkt dazu, dass eine dritte Oeffnung an denselben überflüssig ist, und dass man an diesen Cylindern in der Regel kein besonderes Manometer anbringt, da man einfacher das des Mischungscylinders mit benutzen kann. Einen besondern Hahn zum Ablassen von $^1/_4$ — $^1/_5$ Wasser aus dem ganz gefüllten Cylinder bringt man wohl kaum noch an, da derselbe nur bei der Handhabung des Cylinders im Wege ist und dazu den Cylinder nicht unwesentlich theurer macht. Bei Füllung dieser Ausschankcylinder erhält man ein von atmosphärischer Luft genügend freies Wasser auch dann schon, wenn man die Cylinder vor der Imprägnirung des Wassers nicht ganz anfüllt, sondern die vorhandene atmosph. Luft nur durch eingepumpte Kohlensäure mit Hülfe des Rührapparates entfernt. Diese Cylinder werden jetzt kaum mehr aus zwei Hälften angefertigt, die durch Schrauben zusammengehalten und durch eine dazwischen gelegte Kautschuk-Platte dicht gemacht werden, da diese Construction zu theuer und überflüssig ist.

Es folgt dann die Beschreibung der einfacheren Art der Ausschankcylinder, ohne Rührwelle. Niederschraubhähne verdienen jedenfalls stets den Vorzug vor den gewöhnlichen Hähnen ohne Gummizwischenlage.

Bei der Fig. 11 auf Tafel IV fehlen verschiedene Buchstaben, auf welche der Text hinweist. Ein eingefügtes kurzes Stück Glasröhre, um beobachten zu können, wie weit die Bürette mit Wasser gefüllt ist, ist unnöthig, aber auch unpraktisch. — Die Kühlung des Inhaltes mittels Eiswasser ist bei einigermaassen umfänglichen Büretten stets nur eine unvollständige und jederzeit einem besonderen, zur Aufnahme von Eisstücken eingerichteten Kühlgefässe mit schlangenförmig gewundenem Zinnrohr, der Vorzug zu geben.

Für den Ausschank bestimmte Schwefelwässer sollen in kleinen Glasballons bereitet und abgelassen werden.

Es folgt die Beschreibung der Trinkhallen und fahrbaren Trinkstätten, wobei auch der Safthähne und Saftpumpen gedacht wird. Gegen den Gebrauch der letzteren liegen gewichtige Bedenken vor.

H. Manometer.

Der Satz: „Der Construction eines Manometers können verschiedene Principien zu Grunde gelegt werden, wie das Mariotte'sche Gesetz, nach welchem das Volum einer eingeschlossenen Luftmasse dem auf ihr lastenden Drucke umgekehrt proportional ist" etc., ist unverständlich.

Beschrieben, auch durch Zeichnung erläutert und für Mineralwasserapparate am meisten geeignet sind die Manometer, bei denen eine mit der condensirten Kohlensäure in Verbindung gebrachte Metallfeder einen kleinen Metallhebel in Bewegung setzt, wodurch ein Zeiger fortgerückt wird.

Auf Seite 75 wird irrig auf Tafel III, Fig. 25, als die Zeichnung des Manometers darstellend, hingewiesen; dieselbe ist dagegen auf der Tafel II, Fig. 21 zu suchen.

Die Fig. 25 der Tafel III zeigt die Pfropfmaschine; ebenso ist auch Seite 54 oben die Fig. 21 der Tafel II als die das Gasometer darstellende Zeichnung irrthümlich angegeben; es muss dafür Fig. 22 gesetzt werden. Bei der Fig. 21 fehlen sämmtliche Buchstaben, auf welche im Text Bezug genommen wird!

Seite 75 Zeile 2 von unten muss es heissen „bei **1** Atmosphäre auf 1," statt: „bei **2** Atmosphären auf 1 — einsteht."

Die Reinigung der Flaschen ist im

5. Kapitel kurz abgehandelt. Vor Anwendung von Bleischrot wird gewarnt, dagegen die Anwendung eines Stückchens Leinen- oder Baumwollenzeuges empfohlen, welches mit etwas Wasser in der Flasche herumgeschwenkt wird. Das

6. Kapitel beschäftigt sich kurz mit der Berechnung der zu einer Füllung erforderlichen Materialien. Dieselbe wird bedingt von der Grösse des Apparates und Mischungscylinders, als auch von dem Druck, unter welchem man das Wasser mit Kohlensäure imprägniren will.

Das 7. Kapitel behandelt ebenfalls kurz die Darstellung der kohlensauren Wässer im Allgemeinen.

Reinheit des Kohlensäure-Gases ist ein Haupterforderniss, um ein nachhaltig moussirendes Wasser zu erzielen. Die atmosphärische Luft hat ein 20 mal so grosses Bestreben zu entweichen, sobald der Druck nachlässt, als die Kohlensäure, daher geschieht auch das Ausfliessen nach der Entkorkung um so stürmischer, je mehr Luft ein

kohlensaures Wasser enthält. Anderthalb Procente atmosphärischer Luft dürften bei Luxuswässern zulässig sein.

Im 8. Kapitel wird die Darstellung der Wässer, welche weder Eisen- noch Manganoxydulsalze enthalten, beschrieben. Es ist hierbei zu beachten, dass keine unlöslichen Verbindungen entstehen. — Die Auflösungen der in Anwendung kommenden Salze sollte am besten 1 oder 10 procentig sein; Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz und kohlensaures Natron hingegen macht man 20% stark.

Die Umrechnung der Analysen wird an dem Friedrichshaller Bitterwasser gezeigt und die Berechnung mittels Logarithmen empfohlen. Es möchte wohl vielen Fabrikanten das Rechnen mit Logarithmen nicht sehr geläufig sein. —

Schwerlösliche oder an sich unlösliche Salze der Erden müssen, wenn sie direkt zugesetzt werden, sich noch im frisch gefällten Zustande befinden.

9. Kapitel. Darstellung eisenoxydul- und manganoxydulhaltiger Wässer. Grössere Mengen von Salzen, namentlich von Chlorüren, schützen bis zu einem gewissen Grade diese Wässer gegen Zersetzung, während das Vorhandensein von kohlensaur. Natron, -Kalk- und -Bittererde die Neigung des kohlensauren Eisenoxyduls, sich höher zu oxydiren, verstärken.

Das Mischungsgefäss selbst muss mit ausgekochtem und wieder erkalteten destillirten Wasser ganz vollgefüllt und sofort verschlossen werden. Man wendet, je nach dem das Wasser Chlorüre oder Sulfate enthält, Eisenchlorür oder schwefelsaures Eisenoxydul in etwas angesäuerter Lösung an; metallisches Eisen zu nehmen, ist weniger anzurathen, da davon stets — bald mehr, bald weniger — ungelöst bleibt. Ein Zusatz wenn auch kleiner Mengen von citronensaurem oder weinsauren Alkali ist tadelnswerth.

Das Gesagte gilt auch für die Darstellung manganoxydulhaltiger Wässer.

10. Kapitel. Die Stoffe, welche in der Mineralwasserfabrikation gebraucht werden. In einer Tabelle finden sich dieselben zusammengestellt, dazu deren Aequivalente, H = 1 gesetzt, so wie der dazu gehörige Logarithmus.

Um statt der Wägungen Abmessungen vornehmen zu können, hält man die Auflösungen vorräthig, wo keine Zersetzungen derselben zu befürchten sind.

Es folgen nun auf 71 Seiten Tafeln, welche die Zusammensetzung der bekanntesten Mineralquellen Deutschlands und der angrenzenden Länder enthalten, auf 1000 Theile, resp. 1 Liter bezogen.

In einem Anhange sind noch Magistralformeln für die Darstellung des Meyer'schen Bitterwassers und anderer Wässer zusammengestellt.

Die zweite Abtheilung des Buches beschäftigt sich auf 32 Seiten mit der Fabrikation der moussirenden Weine. — Frankreich ist das Geburtsland des Champagners. Die Anfertigung des Champagners kannte man im Mittelalter noch nicht; der Name des Mannes, der zuerst ihn darstellte, ist unbekannt; häufiger in Gebrauch gelangte der Champagner erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts. Die Darstellungsweise war noch 1747 so unvollkommen, dass einem Fabrikanten von 6000 Flaschen alle bis auf 120 Stück platzten.

Die Champagnerfabrikation ist namentlich für die Champagne eine Quelle des grössten Reichthums geworden. Rheims und Epernay sind die Hauptsitze der Fabrikation. Die jährliche Production soll 14 bis 15 Millionen Flaschen im Werthe von 25 Millionen Franken betragen,

wofür 40 — 50 Millionen Franken gelöst werden. Da die Fabrikation ein sehr bedeutendes Anlagecapital erfordert, befindet sich dieselbe in den Händen verhältnissmässig nur weniger Personen.

Es giebt jetzt deutsche Schaumweine, die vorzüglicher sind, als einzelne französische Producte.

Nach dieser geschichtlichen Einleitung geht Verfasser zur Darstellung des Weines aus dem Most und zur Gährung selbst über. Nach Pasteur erleidet der gährende Most wegen des gleichzeitig entstehenden Glycerins und der Bernsteinsäure einen Verlust an Kohlensäure und zwischen 9 und 10,5 Proc. an Alkohol, so dass 180 Theile Traubenzucker statt 92 Theilen durchschnittlich nur 86,6 Theile wasserfreien Alkohol geben. Die südlichen Länder produciren keine bouquetreichen Weine.

Ueber die Weinverbesserung wird mitgetheilt, dass schon in einem, Ende des vorigen Jahrhunderts erschienenen Werkchen „Marchand de vin" die künstliche Weinbereitung beschrieben wird. Wie in Frankreich, hat man damals auch schon in Deutschland, z. B. durch Zusatz von Bleizucker eine allerdings sehr rohe und gefährliche Weinversüssung betrieben.

Das Gallisiren und Petiotisiren wird eingehend besprochen und getadelt, dass in Baiern das Gallisiren der Weine trotz aller entgegenstehenden Gutachten noch mit Zuchthausstrafe, neben Confiscation und Vernichtung des „gefälschten" Productes bestraft wird. Nur niedriger Eigennutz und Habsucht können dem Weinbauer untersagen wollen, sein Product durch Gallisiren zu verbessern, um dies dann um so gewisser durch den Weingrosshändler ausführen zu lassen, der dann den „reinen Naturwein" zu hohem Preise verkauft!

Die Weine der Champagne sind keine edlen Weine, sondern meist ziemlich sauer und ohne Bouquet. Mosel- und Naheweine möchten unter den deutschen sich zur Champagnerbereitung am besten eignen. Schönen des Weines, zur Entfernung der Albuminstoffe durch Hausenblase, ist meist unerlässlich.

Es folgen 2, dem Werkchen „der Weinstock und der Wein" von Fr. Mohr entnommene Tabellen über den Alkoholgehalt des Weines in Gewichts- und Volumprocenten, worauf die eigentliche Fabrikation der moussirenden Weine beschrieben wird. Die Ermittelung des richtigen Zuckerzusatzes ist sehr wichtig. Sie beträgt oft 25 — 30%. (Ein Zeichen eines sehr reinen krystallisirten Rohrzuckers oder Kandiszuckers ist, dass derselbe beim Zerstossen im Mörser nicht den geringsten Geruch nach Syrup zeigt. Auch der reinste Runkelrübenzucker ist zu der Fabrikation unbrauchbar.)

Die Spannung innerhalb der Flaschen ist durchschnittlich 5 — 6 Atmosphären. Einen Wein, der weniger als 4 Atmosphären enthält, hält man für unverkäuflich. Bei 7 — 8 Atmosphären Spannung zerspringen die meisten Flaschen. Die Gährung in den Flaschen befördert man, indem man sie in einer Temperatur von 20 — 24° R. in einen grossen Raum über der Erde bringt; nach Beendigung der Gährung werden die Flaschen in den kühleren Keller geschafft.

Zuweilen befällt jetzt das Langwerden des Weines den jungen Schaumwein; man schreibt diese Krankheit einem Mangel an Gerbstoff zu.

Die Manipulationen beim Degorgiren der Flaschen wird dann eingehend beschrieben,

Es folgen nun nach der Angabe Lachapelle's und Glover's einige Recepte zu Champagner-Liqueur; Verfasser glaubt aber dieselben für unächt erklären zu müssen. Zum Einfüllen des Liqueurs in die

Flaschen benutzt man einen kleinen Cylinder aus Weissblech mit seitlich offenem Schnabel.

Verfasser beschreibt hierauf die Verkorkung der Flaschen und die Champagnerkorkmaschine selbst. Die drei dabei erforderlichen Arbeiter können 1000 bis 1200 Flaschen in einem Tage fertig machen.

Nach den Untersuchungen des Verfassers beruhen das nachhaltigere Moussiren des besten französischen Schaumweines und die Erscheinung, dass die Kohlensäurebläschen gleichsam eine Insel bilden im Weinglase, welche Eigenschaft man als „cremant" bezeichnet, wahrscheinlich auf einen Zusatz von arabischem Gummi. Lachapelle bestätigt das. Auch ein Gehalt an Glycerin, es sollen bis 6% darin vorkommen, begünstigt ebenfalls das nachhaltigere Moussiren.

Hierauf wird auch die Fabrikation von Schaumweinen mittels Imprägnirens der Kohlensäure beschrieben.

Den fehlenden Alkohol bei dem zu verwendenden Weine ersetzt man durch besten Weinalkohol oder Cognac und geht bis auf 11 Gewichts- = 14 Volumprocente. — Man verwendet auch hier nur den reinsten, ganz geruchlosen Kandiszucker. Fruchtessenzen dürfen nicht wohl verwendet werden, sondern nur geistige Auszüge von Himbeeren, Erdbeeren, Ananas, Vanille etc.

Das Klarbleiben des fertigen Schaumweines macht meist grosse Schwierigkeiten, namentlich bei Anwendung verzinnter Mischungscylinder; dieselben müssen vielmehr einschliesslich der Röhrenleitung und des Abfüllhahnes im Innern durchweg stark versilbert sein. Man sättigt bis zu 5 Atmosphären und zieht bei $7\frac{1}{2}$ Atmosphären ab. Es sind ganz dieselben Manipulationen, wie bei der Fabrikation der künstlichen Mineralwässer. Die Kohlensäure ist in so dargestelltem Schaumweine ebenso innig gebunden, als bei der andern Art der Bereitung.

In einem Anhange ist zum Schluss noch kurz die Darstellung der Fruchtzuckersäfte und der Säuregehalt in den Limonaden beschrieben, und es sind auch einige Recepte zur Darstellung sogenannter Crèmes nach Hager und Gressler gegeben.

Bei der 3 bis 4 Tage andauernden Gährung der ausgelesenen Früchte ist ein Zusatz von 2 bis 4% Zucker höchst empfehlenswerth, wie Verfasser bereits an andern Orten auseinander gesetzt hat. Referent hat im letzten Herbst diese Methode ebenfalls angewendet und glaubt jetzt schon dieselbe sehr empfehlen zu können.

Bei der Darstellung von Limonaden soll man nur Citronensäure, nicht Weinsäure anwenden, wegen der Einwirkung der letzteren auf den Kalk in den Wässern, wodurch leicht eine Trübung bewirkt wird. Sieben Receptformeln für Crèmes nach Hager und zwölf dergleichen nach Gressler bilden den Schluss des Buches.

Wenn Referent sein Gesammt-Urtheil über das vorliegende Werk zusammenfasst, so enthält dasselbe eine Menge praktischer Fingerzeige, worauf doch hier viel ankommt, und kann das Werk desshalb den Mineralwasserfabrikanten, namentlich denjenigen unter ihnen, die nicht dem Stande der Apotheker angehören, bestens empfohlen werden.

Druckfehler hat Ref. ausser den oben berührten nur noch wenige gefunden; ein komischer und sehr störender findet sich pag. 176 auf der Mitte der Seite, wo statt „Nationalwohlstandes" — „Nationalwasserstandes" zu lesen ist. Pag. 182 Zeile 6 von unten muss es heissen: „weinige" statt „wenige Flüssigkeit. — Papier und Druck lassen Nichts zu wünschen übrig.

Jena, im November 1871. Dr. *R. M.*

Erwiderung auf den Artikel von Dr. Vohl im December-Heft 1871 dieses Archiv's über das sogenannte „Euchlorin“ von Dr. Meitzen.

Beim Herannahen der Epidemien im Jahre 1870 fand ich mich veranlasst, eine Zusammenstellung folgenden Inhalts den zuständigen Behörden vorzulegen und darauf auszugeben:

In einer Schachtel befinden sich 2 Flaschen; die eine von blauem Glase enthält eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron, deren Ueberschuss an Alkali zum grössten Theile durch Essigsäure abgestumpft ist; die andere in weissem Glase enthält eine Eis-Essigsäure nebst Alkohol, in welchem ätherische Oele, eine gewisse Quantität Benzoëharz u. s. w. aufgelöst sind. Die Mischung beider Flüssigkeiten entbindet die unterchlorige Säure, sie bleibt in der Flüssigkeit gelöst und entweicht nur langsam in einer Zeit von 6 bis 8 Stunden gänzlich (dürfte dem vorhandenen und dem sich bildenden essigsauren Natron zuzuschreiben sein; Gmelin, I. Bd., Seite 737, Zeile 33); ihre Wirkung kann man sonach in beliebigem Maasse zu jeder Zeit benutzen. Die desinficirende Wirkung ist selbstverständlich und kann durch die plötzliche Entfärbung des Lackmus-Papiers jederzeit nachgewiesen werden. Es ergiebt sich hieraus, dass die kleine Quantität Alkohol (1 auf 15 Wasser) und die ätherischen Oele der Entbindung der unterchlorigen Säure und somit deren Wirkung keinen Eintrag thut; diese bezwecken die Annehmlichkeit in der Anwendung, ohne welche alle Chlorpräparate im grossen Publikum unbenutzt bleiben, wie dies bisher der Fall ist.

Beim Versuch mit Lackmus-Papier ist zu beachten, dass (Gmelin, I. B., Seite 759, letzte Zeile) der Farbstoff erst gesäuert, und dann in die Chlorflüssigkeit getaucht wird; ist das Lackmus zufällig schon geröthet, so muss natürlich umgekehrt verfahren werden. (Ich erwähne dies ausdrücklich, weil der oben erwähnte Artikel des Archivs hierüber seine Glossen macht.)

Eine fünfjährige Aufbewahrung unter gewöhnlichem guten Verschluss hat die Chlorflüssigkeit nicht verändert,*) ebenso ist die saure Flüssigkeit keiner Veränderung unterworfen.

Nach den mikroskopischen Untersuchungen des Dr. Thomé und Anderen sind die Alkalien nicht geeignet, die sog. Miasmen-Pilze zu zerstören, wohl aber die Säuren, welche ja auch seit lange in der Praxis zu diesem Zwecke im Gebrauch sind, namentlich die Essigsäure (Vierräuber-Essig). Es ist mithin rationell die Säure im geringen Ueberschuss anzuwenden, und somit eine Verduftung der beiden Säuren zusammen auf der Haut zu bewirken, die unserer natürlichen Vorstellung gemäss die auf der Haut befindlichen miasmatischen Organismen zerstört, und die sich annähernden abhält.

Unter diesen unbestrittenen Gesichtspunkten wurde dieser Zusammenstellung von der Regierungs-Commission ein sehr günstiges Zeugniss gegeben; doch habe ich nicht Absicht, Zeugnisse sprechen zu lassen, wo die Sache für sich selbst spricht. Zum Ueberfluss setzte ich in die den Flüssigkeiten beigegebene Erläuterung die Worte, dass ich **nicht** gesonnen bin, ein **Geheimniss** daraus zu machen.

*) ? Die Redaction.

Der Name, der diese Zusammenstellung bezeichnen würde, könnte lauten: „Unterchlorigsaure Natron-Lösung zersetzt im Momente der Benutzung vermittelst einer Essigsäure-Mischung; oder unpassender: Eau de Labarraque zersetzt im Momente u. s. w. Selbstverständlich wird man dem Publikum eine solche Bezeichnung nicht bieten dürfen; ich nannte dieselbe „Euchlorin;“ der Name ist nicht neu, sondern wurde gewählt zur Bezeichnung eines im Atomverhältniss genau mit der unterchlorigen Säure übereinstimmenden Körpers, der indess seiner Zersetzungen wegen anders zu betrachten und im Uebrigen im Verkehr ganz unbekannt und unanwendbar ist. Er besagt in der That (zu deutsch: angenehmes Chlor) in möglichster Kürze: Inhalt, Eigenschaft, Wirkung und den Vortheil in der Verwendung vor anderen Mitteln.

Die Flüssigkeit kam im vorigen Jahre in den Handel, wurde aber von mir, der enormen Kosten der Bekanntmachung wegen, welche den Preis zu hoch stellen müssten, bald vernachlässigt, und werde ich an dieselbe erst beim Eintritt von Epidemien wieder erinnern, wo sie zu ihrem Theile Nutzen bringen wird. (Eine Annonce von 30 Zeilen, ein Jahr lang wöchentlich 2 mal in nur 40 der grösseren deutschen Blätter gesetzt, erfordert zwölftausend Thaler.)

Ich resümire hiernach, dass die Sache 1) kein Geheimmittel ist; — oder wie müsste man anders verfahren, um diesen Vorwurf abzuwenden? konnte nicht Jeder auf meine ausdrücklichen Worte in den beigehenden Zeilen hin sich das Recept von mir ausbitten?

2) Dass die Sache ihre gewünschte Wirkung nach menschlichem Ermessen erfüllt; die Probe ist die plötzliche Zerstörung der Pflanzenfarben.

3) Dass sie als nicht unangenehmes Mundwasser benutzt werden kann, was insofern wichtig, als die Schleimhäute die ersten Angriffspunkte mancher Epidemien sind, und als ungesunde Zähne täglich desinficirt werden müssen, um die Fäulniss nicht auf die Nachbarzähne zu übertragen.

4) Dass bis jetzt kein desinficirendes Mittel sich in den Haushaltungen einzubürgern vermochte, selbst das mildeste: Eau de Labarraque nicht, der unangenehmen Eigenschaften wegen, die bei dieser Zusammenstellung vermieden sind.

Es wäre ja nun möglich, dass Jemand trotzdem an der Wirkung der Sache zweifelte; dass er bei einer Probe die saure Flüssigkeit z. B. meiner Angabe entgegen *unverdünnt* in die Chlorflüssigkeit gösse, und so durch den Alkohol und das Harz die Wirkung schwächte; dass er Ansichten hätte, welche es ihm wünschenswerth machen, die Sache öffentlich zu erörtern.

Hätte es dann nicht in dem allgemein unter gesitteten Menschen angenommenen Verfahren gelegen, mich zur Besprechung in dieser oder anderen Schriften aufzufordern? —

Statt dessen finde ich ohne die geringste Anzeige von Seiten der Redaction den in der Ueberschrift angegebenen Schmäh-Artikel, der, indem er sich auf mancherlei Unrichtigkeiten und Widersprüche stützt, nur von Betrug und Geheimmittel spricht. Die darin aufgezeichnete Analyse hätte die Redaction richtiger von mir selbst erhalten. Bei meiner Weigerung hätte sie mich öffentlich des Wortbruchs zeihen, aber auch selbst dann noch nicht von Geheimmitteln sprechen können, da der Gegenstand allen Denen bekannt ist, denen ich ihn vorläufig zu erklären schuldig war, um ihm den Charakter eines Geheimmittels zu benehmen. (1)

Der Injurien-Process ist gegen den Schreiber des Artikels eingeleitet, und so erwidere ich darauf Nichts Ferneres.

Die Angabe, dass zu dem Essig die Rückstände von der Fabrikation des Kölnischen Wassers verwendet würden, kann nur Jemand schreiben,

der diese Rückstände nie gesehen hat; wären sie aber dazu verwendbar, so würde das jedenfalls der gesunden Vernunft entsprechen und geboten sein.

Die angeführten, von mir verfassten 3 Zeitungs-Annoncen sind Wort für Wort correct.

Was den Preis betrifft, so erwähnte ich bereits, dass derselbe zu niedrig ist, (2) um so mehr als es wünschenswerth ist, noch ein Glasmässchen zur Mischung beizugeben, und Blechschachteln anstatt der Pappschachteln zu wählen; dass er indess nicht wohl erhöht werden kann.

Es gelüstet mich nicht, auf alle Punkte des Schmäh-Artikels genauer einzugehen; derselbe ist nicht eine Erörterung, wie sie hier am Platze sein würde, sondern eine bösartige Schmähschrift.

Darum aber ist es wohl eine nicht leicht zu erklärende Thatsache, dass die Redaction des Archivs demselben ohne Weiteres Aufnahme und Verbreitung gewährte; dass sie sich dadurch sofort den Schmähungen anschloss, und den Zweck des Archivs, die ruhige Erörterung, aus den Augen verlor; dass sie meine Vertheidigung durch Geheimhaltung dieses Angriffs auf vier Wochen hinausschob, eine Zeit, die vollkommen hinreicht, um den Eindruck kaum mehr durch eine Entgegnung verwischen zu lassen; dass sie sich nicht veranlasst fand, einen Zettel den Heften beizufügen, welcher wenigstens eine Entgegnung in Aussicht stellte; die Kosten, ob für sie oder für mich, konnten nicht in Betracht kommen. Diesen Missgriff wird die Redaction nicht zugestehen wollen, ich habe desshalb auch in ihr leider einen Feind zu erblicken. Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, eine Klage gegen dieselbe wegen Verbreitung ehrverletzender Nachrichten durchzuführen. (3)

Das Urtheil über mein Verfahren stelle ich hiermit den Erwägungen der Leser des Archivs anheim, und glaube mich nicht zu täuschen, wenn ich behaupte, dass keiner meiner Fachgenossen hierin einen Betrug, einen Schwindel, ein Geheimmittel, oder auch nur einen Missbrauch wird entdecken können.

Schliesslich bitte ich diejenigen, welche die verborgenen Gründe des Angriffs interessiren mögen, sich so gründlich als möglich über die Person des Schreibers des Schmähartikels, sowie über die meinige unterrichten zu wollen. (4)

Dr. *Meitzen*, Apotheker.

Zusatzbemerkungen der Redaction.

1) Die Redaction hatte keine Verpflichtung, vor Abdruck des fraglichen Artikels dem Dr. Meitzen davon Anzeige zu machen; sie stellte es dem letzteren frei, sich gegen den Angriff im Archiv zu vertheidigen.

2) Dass die Käufer des sogenannten „Euchlorins" die jährlich angeblich auf 12,000 Thaler sich belaufenden Unkosten für Inserate in 40 deutschen Blättern mit bezahlen müssen, wesshalb der Preis von 20, 30 und 45 Sgr. ein angemessener sein soll, kann durchaus nicht zugegeben werden, wenngleich die von Dr. Vohl normirten Verkaufspreise für den Fall, dass man die nothwendigen Unkosten mit daraufschlagen will, etwas zu niedrig gegriffen sein mögen.

3) Die Redaction stellt ihr Verfahren ebenfalls ruhig der Beurtheilung ihrer Leser anheim und weist ihrerseits alle Beschuldigungen als unzutreffend hiermit zurück. Der angedrohten Klage ist sie gewärtig.

4) Für das Archiv der Pharmacie ist hiermit diese Sache abgeschlossen.

Jena, den 7. Januar 1872.

Dr. *H. Ludwig*, a. Prof., Redacteur des Archivs.
Dr. *R. Mirus*, Hofapotheker, für das Directorium des Nordd. Apotheker-Vereins.

Sammlungen.

Der Bryologe V. F. Brotherus beabsichtigt im nächsten Sommer eine botanische Reise nach den wenig bekannten Gegenden des russischen Lapplands zu unternehmen. Die nördliche Eismeerküste, von Kola bis Ponoj, wird das Hauptziel dieser Reise sein, deren Kosten theilweise durch Subscription gedeckt werden sollen. Es kosten die Actien:

1) Eine vollständige lappländische Moossammlung (200 Arten), à 3 Thlr. pro Centurie.

2) 75 Moose und 50 Phanerogamen, die seltensten Arten, speciell asiatische und arctische Formen, 5 Thlr.

3) 50 Phanerogamen, dieselben wie in 2), wobei Subscribent mit Sicherheit auf z. B. Chrysanthemum arcticum, Pyrethrum bipinnatum, Aster sibiricus, Polemonium pulchellum, Paeonia anomala, Ranunculus Pallasii, rechnen kann, 3 Thlr.

4) 75 Moose, dieselben wie in 2), 3 Thlr.

Die Pflanzen werden spätestens im Frühling 1873 vertheilt, die Sendungen aber unfrankirt nach den Bestimmungsorten verschickt werden. —

Subscription nehmen entgegen der Reisende selbst, Herr Cand. phil. V. F. Brotherus in Kajana (Finnland) und der Unterzeichnete. —

Geisa, Sachsen-Weimar, den 6. Januar 1872.

Adelbert Geheeb.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCIX. Bandes zweites Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Weiteres zur Chlorimetrie mittelst schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks.

Von E. Biltz, Apotheker in Erfurt.

In diesem Archiv Band 196 Seite 97 ff. habe ich mitgetheilt, dass das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak (Eisendoppelsalz) sich nicht zur Chlorimetrie eignet, weil sein Ammoniakgehalt einen Theil des gesuchten Chlors in Anspruch nimmt, und dieser Theil, resp. seine Wirkung durch das übermangansaure Kali nicht berührt, also auch nicht gefunden wird. Ich habe ferner gezeigt, dass die Methode verbessert werden kann, indem man die Lösung des Doppelsalzes vor dem Zusatze des Chlorwassers stark ansäuert, dass aber auch diese Verbesserung noch kein befriedigendes Resultat liefert, und das fragliche Eisendoppelsalz daher für den genannten Zweck zu verwerfen ist.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung meines Aufsatzes, und wohl in Folge desselben, wurde in der Pharm. Zeitung Nr. 43 mitgetheilt, dass die Probe befriedigende Resultate gebe, wenn man die Probeflüssigkeit der Pharmacopöe vor dem Zusatz des Chamäleons erhitze. Ich habe die erforderlichen genauen vergleichenden Versuche erst jetzt vornehmen können, und werde weiter unten zeigen, dass durch die Erhitzung zwar ebenfalls ein besseres, aber doch noch weniger günstiges Resultat erreicht wird, als durch den von mir versuchten Zusatz von Säure.

Ferner kam mir nachträglich noch eine ältere, hierher bezügliche, werthvolle Mittheilung von Wittstein zu Gesicht (in dessen Vierteljahresschrift IV. Seite 555). Dieselbe betrifft zweifelhafte Resultate, welche bei der Prüfung des Chlorkalks mittelst Eisenvitriols erhalten wurden, und Wittstein hebt hervor, dass gegen Ende der Versuche sowohl Eisenoxydul durch die Reaction, als auch freies Chlor (oder unterchlorige Säure) durch den Geruch nachgewiesen werde, beide also nebeneinander vorhanden seien, und er fügt schliesslich sehr richtig hinzu, dass ein Chlorverlust am Wenigsten bei Ueberschuss von Eisenvitriol zu befürchten sein würde — mit andern Worten, dass ein Ueberschuss von Eisenvitriol nöthig ist, um das Chlor leicht und vollständig so zu binden, dass keine Nebenprocesse stattfinden. In der That scheinen diese Oxydationen, selbst die einfache des Eisenoxyduls durch Chamäleon, nur bei grösserem Ueberschuss des zu oxydirenden Körpers (des Eisenoxyduls) in normaler Weise zu verlaufen, an der Grenze der völligen Oxydation aber nicht mehr ganz regelmässig vor sich zu gehen.[1])

Die eben erwähnte Beobachtung von Wittstein, dass unter Umständen Eisenoxydul und freies Chlor, resp. unterchlorige Säure neben einander vorkommen können, erinnerte mich sogleich an eine bei Gelegenheit meiner chlorimetrischen Analysen niedergeschriebene Notiz, dass nemlich die aus der Behandlung von Eisendoppelsalz mit unzureichendem Chlorwasser resultirende Flüssigkeit stets einen schwachen Geruch nach unterchloriger Säure zeigte, während dies beim Eisenvitriol unter denselben Umständen nicht der Fall war. Ich hatte diese Notiz damals noch nicht weiter verfolgt, weil ich zunächst nur beweisen wollte, dass die Prüfungsweise des Chlorwassers und des Chlorkalks mittelst Eisendoppelsalzes unbrauchbare Resultate gebe, und weil ich den Grund hiervon bereits darin gefunden zu haben glaubte, dass das fehlende Chlor durch das entstehende neutrale Eisenoxydsalz disponirt worden sei, die zur Gegenwirkung gegen das basische Wasser erforderliche Säure mit Hülfe von Wasserstoff aus dem Ammoniak zu bilden, eine Annahme, welche sich auch dadurch

zu rechtfertigen schien, dass ein vorheriger Zusatz von Säure jenen Chlorverlust bedeutend herabdrückte. Bei der näheren Prüfung jener Notiz, so wie der Angabe, dass die Erhitzung der Probeflüssigkeit befriedigende Resultate gebe, habe ich nun gefunden, dass die Wirkung des Chlors auf das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak erheblich complicirter ist, als ich früher glaubte, und dass dem Eisenoxydul dabei auch in Folge der Bildung von unterchloriger Säure Verlust erwächst. Der Sachverhalt dürfte aus Folgendem klar werden.

Vermischt man eine Auflösung von Eisendoppelsalz mit so viel Chlorwasser, dass das Eisenoxydul der Rechnung nach vollständig oxydirt werden, und ein kleiner Ueberschuss von freiem Chlor bleiben müsste, so ist das Resultat folgendes:

1) Man beobachtet eine Gasbildung (Freiwerden von Stickgas);

2) man riecht schwach, aber deutlich unterchlorige Säure;

3) man findet, dass ein erheblicher Theil des Eisenoxyduls unoxydirt geblieben ist.

Hieraus geht hervor, dass eine dreifache Wirkung des Chlors stattgefunden hat, und dass dem Eisenoxydul auf zwei Wegen Chlor, resp. dessen oxydirende Wirkung verloren gegangen ist.

Die erstgenannte Wirkung, die Ausscheidung von Stickstoff aus Ammoniaksalzen durch Chlor, unter Bildung von Chlorwasserstoff, ist bekannt.[2])

Die zweite hingegen, die Bildung von unterchloriger Säure, kann eigentlich nur bei der Einwirkung von Chlor auf freies Ammoniak eintreten, wo sie, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe, auch wirklich stattfindet (siehe auch Schönbein in Fresenius' analyt. Zeitschrift 1862, Seite 360); bei den Ammoniaksalzen (hier dem schwefelsauren Ammoniak) ist sie a priori nicht zu erwarten, weil die Flüssigkeit durch die Wirkung des Chlors sofort sauer wird, und freie unterchlorige Säure neben freier Chlorwasserstoffsäure

bekanntlich nicht zu bestehen vermag. Dass sie im vorliegenden Falle sich dennoch bilden, und in der säuerlich reagirenden Flüssigkeit fortbestehen konnte, ist nur im Zusammenhang mit der stattgehabten Oxydation des Eisenoxyduls erklärlich, und zwar so, dass man einen Theil der Schwefelsäure des schwefelsauren Ammoniaks durch das neutrale Eisenoxydsalz unter dem Einfluss des Wassers gebunden, also in Spannung befindlich, und den entsprechenden Antheil Ammoniak als frei betrachten muss. Nur so lässt sich, wie ich glaube, das Auftreten von unterchloriger Säure hier erklären; man hat sich einen Theil des Ammoniaks in solcher Weise disponibel zu denken, dass die Wirkung des Chlors ganz analog der Wirkung derHalogene auf verdünnte und kalte Lösungen der Alkalien erfolgen kann.

Mag man nun diese theoretische Vorstellung gelten lassen oder nicht, so steht doch die Beobachtung der Thatsache selbst fest, die noch dadurch interessanter wird, dass sich neben der unterchlorigen Säure auch noch Eisenoxydul vorfindet, dass also, wie schon Wittstein beobachtet hat, diese beiden Körper unter solchen Umständen nebeneinander existiren können.

Hiermit ist also ein doppelter Verlust an Chlor erwiesen, welchen das Eisenoxydul in der in Frage stehenden chlorimetrischen Flüssigkeit erleidet, wenn man nach dem Wortlaut der Vorschrift der preussischen Pharmacopöe verfährt. Es fragt sich nun, ob die vorgeschlagenen Verbesserungen befriedigen können.

Wer einmal die Chlorprobe mit dem Eisendoppelsalz ausgeführt, die Gasbildung beobachtet, und ihre Bedeutung erkannt hat, der wird dieser Methode von vornherein die wissenschaftliche Genauigkeit absprechen müssen und sie in dieser Beziehung für unverbesserlich halten; denn die Gasbildung findet auch bei beiden Verbesserungsvorschlägen statt, und das Chlor in dem entsprechenden Chlorwasserstoff wird sich auf keine Weise wieder als oxydirender Körper verwerthen lassen. Dagegen wird die gebildete unterchlorige Säure sich nachträglich (durch Erhitzen der Probe-

flüssigkeit) wirksam zeigen können, oder man hat das bereits von mir versuchte Mittel (Seite 102 meiner oben citirten Arbeit) durch starkes Ansäuren der Eisendoppelsalzlösung die Bildung der unterchlorigen Säure überhaupt zu verhindern. Aber die nachstehenden analytischen Belege thun dar, dass auf keinem dieser Wege auch nur ein praktisch befriedigendes Resultat erzielt wird.

Ich nehme hierbei Veranlassung, die Prüfungsweise selbst, und namentlich die für einen praktischen Umfang der Versuche zu empfehlenden Zahlen anzugeben.

1. Die Prüfungsweise. Dieselbe ist bekanntlich eine sogenannte Restmethode, bei welcher das Chlor auf eine voraussichtlich überschüssige Menge Eisenvitriol oder Eisendoppelsalz wirkt, worauf mittelst Chamäleons der unoxydirte Theil des Eisensalzes gefunden, der oxydirte berechnet, und hieraus das vorhanden gewesene Chlor ebenfalls ermittelt wird. 1 Theil Chlor = 7,83 Eisenvitriol = 11,04 Doppelsalz.

Auf 25 C.C. (oder Gramme) Chlorwasser wendet man 1,5 G. Eisenvitriol an, mit Zusatz von 3 C.C. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und dem nöthigen Wasser zu 10 C.C. Flüssigkeit gelöst. 1,5 G. Eisenvitriol sind = 0,19157 G. Chlor, diese in 25 C.C. Chlorwasser gedacht, giebt 0,76628 Procent, was in der Praxis nicht leicht vorkommen dürfte, so dass diese Menge Eisenvitriol für alle Fälle passend erscheint.[3])

Ebenso werden die mit 1,5 Eisenvitriol äquivalenten 2,115 G. Doppelsalz zu 10 C.C. Flüssigkeit gelöst, theils mit, theils ohne Zusatz von Säure, wie sich dies für die verschiedenen Versuche von selbst versteht.

Die Chamäleonlösung wird aus reinem übermangansauren Kali etwa im Verhältniss 1 : 200 hergestellt, und ihr Verhältniss zu 10 C.C. der Eisenvitriollösung bestimmt, auch geprüft, ob 10 C.C. der Eisendoppelsalzlösung genau ebensoviel verbrauchen.

Bei der Ausführung bringt man 10 C.C. der betreffenden Eisenlösung in ein weisses Glas à 60 G., giebt 25 C.C. Chlorwasser hinzu, verschliesst die Flasche sofort und schüt-

telt kurze Zeit kräftig um. Nach dem Oeffnen darf man keine Spur von freiem Chlor riechen. Alsdann bestimmt man den Eisenoxydulrest durch die Chamäleonlösung, indem man davon bis zur constanten leisen Röthung zusetzt, und berechnet die durchs Chlor stattgehabte Oxydation.

Beispiel. 10 C. C. Eisenvitriollösung (worin also 1,5 G. Eisenvitriol) seien = 36 C. C. der Chamäleonlösung. Der Chamäleonrest nach Wirkung des Chlorwassers betrage 10,5 C. C. Dann sind

36 : 1,5 = 10,5 : 0,4375 (unoxydirt gebliebener Eisenvitriol)

1,5000
0,4375

1,0625 Eisenvitriol sind oxydirt worden.

Diese entsprechen $\frac{1,0625}{7,83} = 0,1357$ G. Chlor in 25 C. C. Chlorwasser, also 0,1357 . 4 = 0,5428 Procent Chlor.

Beim Eisendoppelsalz setzt man statt 1,5 G. Eisenvitriol die äquivalenten 2,115 G. Doppelsalz, und dividirt, um das dem oxydirten Doppelsalz entsprechende Chlor zu finden, mit 11,04. Also

36 : 2,115 = 10,5 : 0,6166

2,1150
0,6166

1,4984 oxydirtes Doppelsalz.

Diese entsprechen $\frac{1,4984}{11,04} = 0,1357$ G. Chlor in 25 C. C. Chlorwasser, oder 0,1357 . 4 = 0,5428 Proc. Chlor, wie oben.

Zur Prüfung des Chlorkalks reibt man denselben mit destillirtem Wasser zur gleichförmigen Milch an, zweckmässig im Verhältniss 1 : 50. Auf 1,0 G. Chlorkalk bringt man 3,0 G. Eisenvitriol in eine geräumige weisse Flasche von etwa 250 C. C. Inhalt, löst denselben unter Zusatz von 8 C. C. verdünnter Schwefelsäure (oder 4 C. C. officineller Salzsäure, wenn man gern eine Klare Flüssigkeit haben will) in 20 C. C. Wasser auf, giebt die gut aufgeschüttelte Chlorkalkmilch vorsichtig so

hinzu, dass das bei der Berührung mit der sauren Flüssigkeit freiwerdende Chlor sich nicht stürmisch entwickelt, sondern in der zu diesem Zweck geräumig gewählten Flasche bleibt, verschliesst sogleich, und schüttelt eine halbe bis ganze Minute kräftig durch. Sodann spült man das Gefäss, welches die Chlorkalkmilch enthielt, mit etwas destillirtem Wasser nach, giebt auch dieses der Probeflüssigkeit zu, schüttelt wiederum gut durch, und wenn man nach dem Oeffnen der Flasche keine Spur Chlor mehr riecht, so titrirt man den Rest des Eisenvitriols mit Chamäleon aus, findet durch Abzug von den verwendeten 3,0 G. die Menge des oxydirten, und berechnet hieraus das in 1,0 G. Chlorkalk enthaltene wirksame Chlor.

2. Verbessernder Einfluss eines Säurezusatzes zur Probe mit Doppelsalz (ältere Belege zu meiner früheren Arbeit)

1,0 G. Eisenvitriol = 25 C.C. Chamäleon.

0,709 G. Eisenvitriol gaben mit 25 C.C. Chlorwasser einen Ueberschuss an Chlor, das Chlorwasser hatte nemlich 0,376 Proc. Cl. Denselben Ueberschuss hätte also 1,0 G. Doppelsalz geben müssen; es fehlte aber Chlor. Die Resultate waren folgende:

a) 1,0 G. Doppelsalz, in 5 C. C. Wasser gelöst, erforderte nach Zusatz von 25 C.C. des Chlorwassers noch 1,4 C.C. Cham.

b) 1,0 G. Doppelsalz, 5 C.C. Wasser, 20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, hierauf 25 C.C. des Chlorwassers 0,4 C.C. Cham.

c) 1,0 G. Doppelsalz, 20 C.C. Wasser, 25 C.C. Chlorwasser = 2,0 C.C. Cham.

d) 1,0 G. Doppelsalz, 20 C.C. Wasser, 20 Tropfen Säure, dann 25 C.C. Chlorwasser = 0,65 C.C. Cham.

a) ergiebt also das Chlorwasser zu 0,3336 Proc.
b) „ „ „ „ „ 0,3540 „
c) „ „ „ „ „ 0,3212 „
d) „ „ „ „ „ 0,3488 „
gegen den wirklichen Gehalt von 0,3760 „

Diese Proben beweisen den nützlichen Einfluss des Säurezusatzes, der jedoch den mit der Stickstoffentwickelung zusammenhängenden Chlorverlust nicht zu verhindern vermag.

Sie beweisen zugleich, dass das Doppelsalz schon in wenig grösserer Verdünnung bedeutend schlechtere Resultate giebt, wie ich dies auch früher hervorgehoben. [4])

3. Neuere Versuche, die Erhitzung der Probeflüssigkeit betreffend.

a) 25,8 C.C. Chamäleon = 1,0 G. Eisenvitriol.

10 C.C. Doppelsalzlösung, worin 2,115 G. Doppelsalz, mit 25 C.C. Chlorwasser gemischt und erhitzt, erforderte noch 12,1 C.C. Cham.

10 C.C. Eisenvitriollösung, worin 1,5 G. Eisenvitriol und 3 C.C. verdünnte Schwefelsäure, erforderte nach Zusatz von 25 C.C. desselben Chlorwassers noch 10,2 C.C. Cham.

Die Doppelsalzprobe	ergiebt	hiernach	0,5268 Proc.
Die Eisenvitriolprobe	„	„	0,5640 „
		Differenz	0,372 Proc.

b) 25,2 C.C. Chamäleon = 1,0 G. Eisenvitriol.

10 C.C. Doppelsalzlösung wie oben, mit 25 C.C. Chlorwasser gemischt und erhitzt, erforderte noch 11,2 C.C. Cham.

10 C.C. Doppelsalzlösung mit 3 C.C. verdünnter Schwefelsäure, dann 25 C.C. des Chlorwassers 10,8 C.C. Cham.

10 C.C. Eisenvitriollösung etc. 9,0 C.C. Cham.

Der erste	Versuch	ergiebt	hiernach	0,5392 Proc.
„ zweite	„	„	„	0,5476 „
„ dritte	„	„	„	0,5836 „

Hier beträgt obige Differenz 0,0444 Proc., auch zeigen die Versuche, dass die Doppelsalzprobe mittelst Erhitzung derjenigen mit Säurezusatz nachsteht, was sich leicht daraus erklärt, dass bei der Erhitzung nur die unterchlorige Säure wirkt, nicht aber auch das bei ihrer Bildung in Chlorwasserstoff übergegangene Chlor.

Ich muss auf Grund dieser analytischen Belege in Allem bei meinem früheren Urtheil beharren, und das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak als durchaus ungeeignet zur Chlorimetrie erklären. Denn sein Am-

moniakgehalt entzieht dem Eisenoxydul auf zwei Wegen einen nicht unerheblichen Antheil Chlor, und nur der eine Weg lässt sich durch Zusatz von Säure verschliessen, oder durch Erhitzen rückläufig machen. Es kann auch nicht zweifelhaft sein, dass die Erhitzung der fraglichen Probeflüssigkeit die Sache keinesweges auf den Punkt bringt, dass man die Methode auch nur für die gewöhnliche Praxis empfehlen könnte. Nehmen wir im Bereich der vorkommenden Chlorwasserprocente als mittleres Minus, welches jene Probe ergiebt, 0,04 Proc. an, so heisst das, man muss, um der officiellen Reaction zu genügen, ein Chlorwasser von 0,406 Proc. haben, während die Reaction doch nur 0,366 bedeuten soll.

So grosse Abweichungen, die sich bei Chlorkalkprüfungen bis zu sieben Procent steigern können (S. 101 meiner citirten Arbeit), verbieten die Anwendung des Eisendoppelsalzes zur Chlorimerie doch gänzlich.

Anmerkung 1. Die von Löwenthal und Lenssen in ihrer interessanten Abhandlung in Fresenius' analyt. Zeitschrift 1862. S. 329 ff. erwähnte, und vorhandenem Chlor zugeschriebene Guajakharzreaction tritt auch ohne jede Dazwischenkunft von Chlor ein, wenn man Eisenvitriol mit absolut reinem übermangans. Kali oxydirt, welches keine Spur Chlorkalium enthält. Ich setzte zu einer Eisenvitriollösung die äquivalente Menge Chamäleon in fünf Portionen, und beobachtete, dass die Flüssigkeit schon nach dem Zusatz der vorletzten Portion anfing, die aus einigen Tropfen Schönbein'scher Guajakharztinctur und Wasser gemischte milchige Flüssigkeit zu bläuen. Wurde dann Chamäleon bis zur Röthung zugesetzt, und die Röthung durch ein wenig Eisenvitriol wieder zum Verschwinden gebracht, so war die Bläuung noch stärker. Verfuhr ich umgekehrt, und setzte Eisenvitriollösung zu Chamäleon bis eben zur Entfärbung, so wurde auch durch diese Flüssigkeit die blaue Färbung sofort hervorgerufen.

Es scheint demnach, dass die Uebermangansäure nur bei grösserem Ueberschuss an Eisenoxydul völlig zu Manganoxydul reducirt wird, in der Nähe der erreichten Oxydation jedoch, so wie bei Wegnahme einer überflüssig zugesetzten Menge durch wenig Eisenoxydul nicht glatt auf Oxydul zurückgeht. Es scheint eine nicht alsbald sichtbare Ausscheidung von fein suspendirtem Manganoxyd stattzufinden, und hierdurch die Bläuung des Guajakharzes zu erfolgen.

Anmerkung 2. Nach Angabe der Lehrbücher soll die Wirkung des Chlors auf Ammoniaksalze, deren Säure zu den starken gehört, in der Bildung von Chlorstickstoff und Chlorwasserstoff bestehen, und es müsste daher diese Wirkung — und keine Entwickelung von Stickstoffgas — auch beim schwefelsauren Eisenoxydulammoniak und beim schwefelsauren Ammoniak selbst stattfinden.

Mag nun die Verdünnung, in welcher sich das Chlor bei den hier vorliegenden Versuchen befindet, schuld sein, genug, ich habe nur in einem einzigen Falle bei der Wirkung von Chlorwasser auf eine Lösung von reinem schwefelsauren Ammoniak eine milchige Trübung der Flüssigkeit bemerkt, die vielleicht von Chlorstickstoff herrührte. In allen übrigen, zahlreichen und vielfach modificirten Fällen blieben die Flüssigkeiten nach dem Aufsteigen der Stickstoffbläschen wasserklar. Wie ich früher erwähnt habe, verschwindet bei der Wirkung von Chlorwasser auf, selbst wechselnde Mengen, schwefelsaures Ammoniak immer ziemlich genau der dritte Theil, was ich mir noch nicht habe erklären können. Diesem fehlenden Chlor entsprechend ist dann Chlorwasserstoff vorhanden. Nach einer Analyse ergaben 25 C. C. Chlorwasser, worin 0,1546 G. Chlor enthalten waren, nach der Wirkung auf 3,0 G. schwefelsaures Ammoniak nur noch 0,0944 G., es fehlten also 0,0402 G. Es wurde dann der vorhandene Chlorwasserstoff bestimmt, und unter Berücksichtigung des in dem Chlorwasser bereits vorhandenen gefunden, dass er 0,0435 Chlor entsprach. Hiernach darf man annehmen, dass kein Chlorstickstoff, sondern nur Chlorwasserstoff gebildet worden war.

Anmerkung 3. Für diese vergleichenden Versuche genügt es, die Aequivalenz des verwendeten Eisenvitriols und Doppelsalzes gegen Chamäleon zu constatiren. Arbeitet man nur mit Eisenvitriol, und muss man daher auf seine volle richtige Zusammensetzung rechnen, so ist zu bemerken, dass nicht alle gut aussehenden Eisenvitriole normal beschaffen sind. Sie können je nachdem sie aus mehr oder weniger saurer, oder aus der Mutterlauge krystallisirt sind, bis auf 93 Proc. Normalgehalt heruntergehen, also 7 Proc. saures, gewöhnlich auch oxydhaltiges Wasser anhängend und eingeschlossen enthalten, selbst die lufttrocknen Krystalle der ersten Krystallisationen schwanken zwischen $^1/_2$ bis 2 oder 3 Proc. Wassergehalt. Auch der präcipitirte ist nicht immer zuverlässig. Man muss also wissen, wieviel normalem Eisenvitriol der zu den Analysen verwendete entspricht, und man erfährt dies leicht, wenn man ihn durch eine Chamäleonlösung prüft, deren Werth durch Oxalsäure festgestellt ist. Für diesen Fall sind 63 (1 Aeq.) kryst. Oxalsäure = 278 (2 Aeq.) kryst. Eisenvitriol. Diesen geprüften Eisenvitriol hebt man sich zu den vorkommenden Analysen auf; war er richtig dargestellt, d. h. aus richtig saurer Lauge gut krystallisirt, ungewaschen und so getrocknet, dass er nicht verwitterte, klar wasserblau aussehend, so wird er sich jahrelang halten und bei wiederholter Prüfung unveränderten Gehalt ergeben, der übrigens in besonderen Fällen leicht bestimmt werden kann.

Hat man viele Analysen zugleich zu machen, so verfährt man am besten, indem man nach Gräger's praktischem Vorschlag eine grössere Menge Lösung des gerade vorhandenen Eisenvitriols bereitet, ihren Oxydulwerth durch auf Oxalsäure gestelltes Chamäleon bestimmt, und von dieser Lösung zu allen gleichzeitigen Analysen verwendet. Man muss die Lösung sofort stark sauer machen, denn eine neutrale oder schwachsaure Eisenvitriollösung hält sich an der Luft kaum eine Stunde unverändert.

Anmerkung 4. Bei weitem nicht in diesem Grade, aber doch nachweisbar schwächer ist die oxydirende Kraft des Chlors auch beim Eisenvitriol, wenn derselbe in sehr viel Wasser, z. B. 1 : 1000 gelöst ist. Eine Bemerkung hierüber findet sich schon bei Löwenthal und Lenssen a. a. O., und ich muss sie bestätigen. Allein ich sehe andrerseits gar keinen Grund, die Eisenlösungen so stark zu verdünnen, zumal erstens die Beurtheilung des zur Färbung einer grossen Menge Flüssigkeit erforderlichen Chamäleons neue Fehler einschliesst, und zweitens selbst das Chamäleon bei so grosser Verdünnung nicht normal auf Eisenoxydul wirkt. So verbrauchte ich auf 10 C.C. Eisenlösung ohne weiteres Wasser 38,3 C.C. einer Chamäleonlösung, bei der Verdünnung mit 1 Liter Wasser aber, und mit genauester Berücksichtigung der zur Färbung nöthigen Menge, 39,4 C.C.

Ich halte nicht für nöthig, die von mir angeführten Eisenlösungen noch weiter zu verdünnen, als dies bei Chlorwasser- und Chlorkalkproben durch die chlorhaltigen Flüssigkeiten ganz von selbst geschieht.

Ueber das Chromogen des Boletus cyanescens und anderer auf frischem Bruche blau werdenden Pilze.

Von Dr. Hermann Ludwig, a. Prof. in Jena.

Mit Schreiben vom 24. Septbr. 1870 überschickte mir mein werther Freund, Herr Apotheker Dr. Gonnermann in Neustadt bei Coburg eine Portion frischer, unversehrter Exemplare von Boletus cyanescens, welche er Tags vorher auf einer Excursion fand, mit der Bitte, Versuche anzustellen, um die Ursache der so tiefen indigblauen Farbe zu ermitteln, welche dieser Pilz sowohl bei der Berührung als beim Zerbrechen unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft erleidet und welche später wieder verschwindet.

„Seit Jahren (schreibt mir Derselbe später) machte es mir Vergnügen, auf meinen Pilzexcursionen die Boleti

cyanescens Bulliard, picrodes, Satanas luridus Schäffer, calopus Persoon und pachypus Fries, wenn ich sie antraf, durch einen Seitenhieb mit meinem Stocke zu zertrümmern, um an den Fragmenten die sofortige Veränderung der weissen Fleischsubstanz in gesättigtes Indigblau zu beobachten. In den Büchern über Pilze wurde bisher diese Erscheinung entweder einem etwaigen Anilingehalte oder einer Cyanverbindung zugeschrieben.

Auch Boletus rufus und die Varietät des Boletus variegatus Sw. mit den braunen Röhren gehört hierher.

Boletus scaber Bull. (aurantiacus), der Capuziner, ein schöner, essbarer Pilz, mit sehr zartem, weichen Fleisch, färbt sich, zerschnitten, beim Bruch im Wasser oder getrocknet, erst grau, dann ganz schwarz. Mit Alkalien übergossen, färbt er sich anfangs krapproth, dann braun, später schwarz. Er verdient ebenfalls eine Untersuchung."

Th. Husemann (medicin. Bedeutung der Pilze, Archiv d. Pharm. 1865, II. R. Bd. 124, S. 89 und 215) zählt eine ganze Reihe von Boletusarten auf, welche beim Bruche ihre Farbe an der Luft nicht ändern (Boletus edulis, bovinus, subtomentosus, granulatus, luteus, regius, ovinus, frondosus, umbellatus, pes caprae, artemidorus und hepaticus). Dem giftigen Boletus luridus Fries kommt dieser Farbenwechsel zu; sein Fleisch ist weiss oder gelblich und geht beim Bruche ins Dunkelblaue über; aber auch einigen essbaren z. B. dem Boletus variegatus, fré und cyanescens, die natürlich besser gemieden werden, als dass man sich durch Verwechselung einer Vergiftung aussetzte.

In seinem Handbuche der Toxikologie 1862, S. 394 bemerkt Derselbe zu dem sogenannten Kennzeichen der Giftigkeit eines Pilzes, der wechselnden Farbe seines Fleisches: nicht alle Boleten, welche blau anlaufen, sind giftig; Boletus subtomentosus und die 3 ebengenannten zeigen diese Farbenänderung, ohne giftig genannt werden zu können.

Boletus scaber L. läuft schwärzlich an und ist doch unschädlich. Dem Boletus Satanas Lenz wird besondere Giftigkeit zugeschrieben, ferner B. pachypus, cal opus,

erythropus, torosus und lupinus, über deren toxische Eigenschaften aber besondere Beobachtungen nicht bestehen.

Der Geruch des Boletus pachypus Fries ist wanzenartig, sein Geschmack bitter; Boletus lupinus Fr. besitzt säuerlichen Geschmack (Husemann a. a. O. S. 380).

Nach Schönbein (Philosoph. Magaz. IV. Ser. II. Vol., Nro 70, S. 137; daraus im Chem. Centralblatt, vom 9. Juli 1856, Nr. 32, S. 512; auch in Rochleders' Chem. u. Physiologie d. Pflanzen 1858, S. 98) enthält der alkoholische Auszug von Boletus luridus und Agaricus sanguineus eine farblose Substanz, die sich gegen Ozon wie Guajaktinctur verhält und sich blau färbt. Der ausgepresste Saft enthält eine Substanz, die den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon umwandelt. Der alkoholische Auszug wird durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht blau, aber sogleich, wenn man vom ausgepressten Safte dazu setzt. Derselbe Saft giebt auch an Guajaktinctur sein Ozon ab und ozonisirt sich aufs Neue. Man kann ihn daher für einen Ozonträger ansehen.

Am 26. Septbr. 1870, noch denselben Tag, an welchem ich die frischen Pilze erhalten hatte, nahm ich sie in Untersuchung. Sie waren äusserlich gelb, auf dem frischen Bruche weiss, änderten aber rasch ihre Farbe in tiefblau. Ihr Gewicht = 371 G. Sie wurde unzerkleinert in ein weitmündiges Glas gegeben, hierin mit 500 C.C. Weingeist von 92 Vol. % Gehalt übergossen, unterhalb des Weingeist's zerdrückt und mit einer Glasplatte bedeckt bis zum 6. October maceriren gelassen. Jetzt wurde der bräunlichgelbe weingeistige Auszug abgepresst und filtrirt, wobei er sich etwas grünlich färbte, während der Filterrand rein blau gefärbt erschien.

Als eine Probe des weingeistigen Auszuges mit Salzsäure angesäuert wurde, verschwand die grünliche Färbung, das Gemisch erschien gelb und blieb auch nach dem Kochen gelb. Unterschied von dem Rhinanthin und dem Chromogen in Melampyrum arvense, die dabei blau und grün werden.

Auf Zusatz von Ammoniak wurde der weingeistige Auszug ebenfalls gelb.

Am Rande des weitmündigen Glases, in welchem die Maceration statt gefunden, hatte sich ein kystallinischer Anflug abgesetzt. Eisenchlorid fällte den weingeistigen Auszug graugelb, Bleizuckerlösung schwach grünlichgelb.

Von dem filtrirten weingeistigen Auszuge wurde der Weingeist aus einer Glasretorte im Wasserbade abdestillirt, der wässrige Rückstand aus der Retorte in eine Porzellanschale gegeben und im Wasserbade bis zum dünnen Syrup eingedunstet.

Aus diesem hatte sich nur wenig ölig harzige Substanz abgeschieden. Der Syrup wurde mit kaltem Wasser verdünnt, filtrirt und abermals im Wasserbade concentrirt. Eine Probe der bräunlichgelben, wässrigen Lösung gab mit einer Lösung des unterchlorigsauren Natrons die schönste intensiv indigblaue Färbung; sie musste also das Chromogen des Boletus cyanescens noch unverändert enthalten und getrennt von der Substanz, welche die Veranlassung ist, dass dieses Chromogen mit ihr und atmosph. Luft in Berührung sich bläut.

Die mit Weingeist extrahirte Pilzmasse gab, mit kaltem Wasser ausgezogen, eine schleimige Lösung, die sich mit unterchlorigsaurem Natron nicht blau, sondern braun färbte.

Unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen, erstarrte der das Chromogen enthaltende Syrup zu schönen, concentrisch strahlig gruppirten Krystallen (7. Oct. 1870). Diese Krystalle, von der Mutterlauge durch Pressen zwischen weissem Filterpapier getrennt und umkrystallisirt, wurden farblos, schmeckten süss und färbten sich mit unterchlorigsaurem Natron nicht mehr. Sie wurden als Mannit erkannt. Die gelbbräunliche Mutterlauge färbte sich aber immer noch intensiv blau durch unterchlorigsaures Natron. Sie wurde mit absolutem Alkohol und dann mit Aether vermischt und hierdurch in einen ungelösten, zähen, etwas fleischbrühartig, süsslich kratzend schmeckenden Theil und in

eine goldgelbe Lösung zerlegt. Diese letztere liess beim Verdunsten einen geringen, gelben, amorphen Rückstand, der auf Zusatz von unterchlorigs. Natron intensiv grün braun gefärbt wurde.

Die wässrige Lösung des Chromogens röthet deutlich das blaue Lackmuspapier und ist bräunlich gelb gefärbt.

Seine concentrirte Lösung wird, mit einigen Tropfen unterchlorigs. Natrons vermischt, tiefblau gefärbt, bei Verdünnung durchsichtig blau ins Violette, beim Stehen nach einigen Minuten verblassend.

Eine verdünntere Lösung wird durch NaO, ClO erst grünlich, dann grünlichblau, reinblau, violett und zuletzt dunkelbraun.

In einer sehr verdünnten Lösung entsteht durch NaO, ClO keine blaue, sondern sogleich eine intensiv braune Färbung.

Mit Salzsäure angesäuert, entsteht keine Farbenänderung, auch nicht nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction. Nun unterchlorigsaures Natron zugefügt, giebt ebenfalls keine Veränderung der gelben Farbe der Mischung.

Die wässrige Lösung des Chromogens giebt mit Eisenvitriollösung keine Reaction, färbt sich durch Eisenchloridlösung nur bläulich, ebenso durch ein Gemisch aus Eisenchlorür und Eisenchlorid; durch Eisenvitriol nebst überschüssiger Natronlauge bläulich, ebenso durch Eisenchlorid und Natronlauge, und durch Eisenvitriol, Eisenchlorid und Natronlauge; alle 3 eisenhaltigen Gemische, mit Salzsäure angesäuert, gaben rein gelbe Lösungen. Es ist also weder Blausäure, noch Eisenblausäure zugegen.

Chromsaures Kali, saures, bewirkt keine Veränderung in der wässrigen Lösung des Chromogens; so wie aber eine kleine Menge freier Schwefelsäure dazu gemischt wird, entsteht ein gelbgrüner Niederschlag.

Uebermangansaures Kali verliert durch die Chromogenlösung rasch seine violette Farbe und giebt ein braunes Gemisch.

Bleihyperoxyd, mit Wasser und Chromogen angerieben, giebt bläuliches Gemisch und beim Ablagern des Bleioxyds bleibt eine grüne Lösung darüber stehen.

Essigsaures Kupferoxyd giebt einen gelblich grünen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd einen zartflockigen, durchaus nicht käsigen Niederschlag, mit bräunlicher Farbe in Ammoniak löslich, mit NO^5 angesäuert, klar bleibend; beim Stehen schieden sich zarte Flocken aus.

Goldchlorid färbt sich auf der Stelle grün unter Reduction von Gold. Mit Platinchlorid giebt die wässrige Chromogenlösung keine Fällung, auch nicht nach Zusatz von Salzsäure; sobald aber Weingeist zugefügt wird, entsteht eine starke gelbe Trübung.

Als in die concentrirte Platinchloridlösung die extractförmige Chromogenlösung eingerührt wurde, entstand eine trübe, gelbe Mischung, aus der beim Stehen sich ein gelber Niederschlag, unlöslich in Weingeist, absetzte.

Mit 90procentigem Weingeist übergossen, löste sich von dem Chromogen ein kleiner Theil; diese Lösung wurde durch Platinchlorid kräftigst gelb gefällt; aber dieser in starkem Weingeist gelöste Theil wurde durch unterchlorigsaures Natron nicht blau, sondern nur noch roth gefärbt. Der im kalten 90 % tigem Weingeist nicht gelöste Theil bläute sich noch kräftigst durch unterchlorigs. Natron.

Gerbsäure giebt in der wässrigen Lösung des Chromogens erst Trübung, dann flockige Fällung.

Mit Aetzkalk erhitzt, entwickelt das Chromogen reichliche ammoniakalische Dämpfe als Zersetzungsproduct, ist also stickstoffhaltig.

So weit reichte das zur Untersuchung vorliegende Material. Kleine Mengen des Chromogens, von Filtrirpapier aufgesaugt und aufgehoben, zeigen heute noch (d. 30. Dec. 1871) die schöne Reaction mit unterchlorigs. Natron (Veränderung der gelben Färbung in intensives Blau).

Nach T. L. Phipson (Compt. rend. LI, 107; Repert. chim. pure II, 346; Dingl. polyt. Journ. 157, 316; Kopp-

Will's Jahresbericht d. Chemie, 1860 S. 348) enthalten mehre Arten der Gattung Boletus (Boletus cyanescens und luridus), deren inneres Gewebe nach dem Zerreiben an der Luft lebhaft, aber vorübergehend indigblau wird, Anilin. Er findet, dass die färbende Substanz, welche in dem Pilze in farbloser Verbindung ist, sich in Alkohol löst, nur wenig mit Wasser sich mischt, an der Luft verharzt und insofern die Eigenschaften des Anilins besitzt, als sie mit Oxydationsmitteln dieselben Färbungen erzeugt, wie das Anilin oder dessen Salze. Will fügt diesen Angaben die Bemerkung bei: „dass die fragliche Substanz wirklich Anilin ist, ergiebt sich aus Phipson's Andeutungen nicht mit Bestimmtheit.

Meine eben mitgetheilten Beobachtungen theilte ich am 23. Juli 1871 Herrn Dr. Gonnermann mit und erhielt von Demselben am 14. August d. J. folgende Bemerkungen, die er mir freundlichst gestattete zu veröffentlichen. „Ich bin erfreut, schreibt Derselbe, dass meine Versuche im vorigen Herbst, die ich mit anderen Pilzen angestellt habe, durch Ihre Mittheilung vom 23. Juli d. J. ihre Bestätigung gefunden haben.

Nachdem ich Ihnen den Boletus cyanescens geschickt, fand ich kurz darauf Boletus luridus, der beim Bruch und Druck auch sogleich dunkelblau anläuft; ich übergoss ihn mit Alkohol und erhielt eine schön blaue Tinctur.

Beim Verdampfen schwand jedoch rasch die blaue Farbe und änderte sich in eine gelbbraune um. Zur dünnen Extractdicke abgedampft und das Extract mit Alkohol ausgekocht, lieferte es beim Erkalten schöne Mannitkrystalle (wovon ich Ihnen ein Pröbchen beifüge). Der mit Alkohol ausgezogene Rückstand, in Wasser gelöst, verhielt sich gegen Säuren ohne blaue Farbenreaction. Da ich nun eine Anilin-Verbindung vermuthete, so reagirte ich mit einer Lösung von Calcaria hypochlorosa; es verschwand aber nur die braune Farbe.

Rein zufällig liess ich einige Tropfen in eine mit Natronlösung versetzte Probe fallen, wodurch sofort die Flüssig-

keit sich blau färbte. Ich bereitete mir desshalb alsbald eine Lösung von Natr. hypochlorosum (aus kohlens. Natron und Chlorkalk) und bekam hiermit sofort eine blaue Reaction. Ich schloss daraus, dass diese blaue Reaction der Pilze einem Chromogen zugeschrieben werden müsse, welches darin durch Berührung mit Sauerstoff oder Ozon verändert und gebläut wird. Ich theilte diese meine Beobachtung ganz kurz dem Dr. Rabenhorst mit, weil dieser eine Cyanverbindung in der blauen Farbe vermuthete.

Auf diese Beobachtung hin habe ich im vorigen Herbst auf dieselbe Weise noch Boletus rufus, B. Satanas, B. pachypus, B. calopus und die Varietät des Boletus variegatus mit den braunen Röhren untersucht und bei allen mit dem blossen weingeistigen Auszuge durch Zusatz von Natr. hypochlorosum eine mehr oder weniger blaue Reaction erhalten. Nun erhalte ich Ihren Brief und sehe zu meiner grossen Freude, dass ich auf dem richtigen Wege gewesen bin. Ihre mir zugeschickte Probe giebt jedoch eine so intensiv dunkle Reaction, wie ich sie nicht erzielt habe, denn die wässrige Lösung des Extractes ist so dunkel, dass das Blau nicht so frei hervortritt und verdünne ich die Lösung, so wird die Reaction zu schwach im Verhältniss zu der Reaction der frischen Pilze. Es wäre nun möglich, dass durch das Verdampfen des weingeistigen Auszugs in der Wärme das Chromogen verändert und dadurch die Reaction geschwächt, resp. theilweise zerstört würde. Die Verdampfung an freier Luft der sich selbst überlassenen Tinctur, würde die Flüssigkeit zu lange der Atmosphäre aussetzen und diese möglicherweise auch nachtheilig darauf einwirken. Ich habe das verdünnte Extract mit Kohle behandelt, aber kein besseres Resultat, dagegen den Mannit damit ziemlich weiss erhalten.

Zu bemerken ist noch, dass bei den blau anlaufenden Pilzen nach längerem Liegen an der Luft die blauangelaufenen Stellen sich wieder entfärben."

Einem späteren Briefe des Herrn Dr. Gonnermann vom 5. October d. h. entnehme ich noch folgende Beobachtungen:

„Zuerst stellte ich Versuche mit einem Boletus luridus an, bereitete mir eine Tinctur daraus, indem ich in eine Porzellanschale 90 procentigen Weingeist brachte und diesem der Pilz in höchst feinen, dünnen Schnitten zusetzte, so dass derselbe vom Weingeist bedeckt wurde; andrerseits zerrieb ich in einem Porzellanmörser einen Pilz zu Brei, übergoss ihn nun mit 90 proc. Weingeist und stellte beide Proben bedeckt 24 Stunden bei Seite.

Sowohl beim Einschneiden des Pilzes, als auch beim Zerreiben desselben in Weingeist gebracht, färbte sich derselbe sofort dunkelblau, die Farbe ging jedoch bald in Blaugrün über und nach 24 stündiger Maceration wurde die Farbe schmutzig grüngelb.*) Da beide Auszüge gleiche Farbe hatten, so presste ich beide Auszüge durch ein vorher nochmals ausgewaschenes, reines Colatorium, benetzte den Rückstand nochmals mit Weingeist, presste abermals und vereinigte die Auszüge; nach dem Filtriren wurden sie in eine Porzellanschale im Wasserbade bis zur Extractdicke abgedampft und ein schönes hellbraunes Extract erhalten. Da frühere Analytiker Pilzzucker, spätere, wie E. Boudier im Agaricus campestris Mannit und Kohlrausch in Morchella esculenta, Tuber cibarium etc. auch Mannit gefunden hatten, so versuchte ich auch hier Mannit nachzuweisen. Ich kochte daher die Extracte mit 90 procent. Weingeist aus, welcher dabei eine gelbe Farbe annahm. Vom Rückstande abgegossen, erkalten gelassen, schied sich eine reichliche körnig-krystallinische Kruste am Boden, so wie einzelne Krystallgruppen an der Wand des Glases aus. Diese, da sie bräunlich gefärbt waren, mit Weingeist und Kohle behandelt, lieferten beim Erkalten reichliche Mengen weisser Krystalle, die sich wie reiner Mannit verhielten.

*) Um diese Färbung der Pilzmasse durch die Luft möglichst zu vermeiden, zerdrückte ich, wie oben mittgetheilt, die unverletzt in Weingeist eingesenkten Pilze unter dem Weingeiste. *H. L.*

Das mit Weingeist ausgezogene Extract löste sich in Wasser vollkommen auf und hatte einen faden, schwach bitterlichen Geschmack. Um auf Cyan zu prüfen, wurde ein Theil der Lösung mit Argent. nitric. behandelt, jedoch kein Cyansilber erhalten; ebensowenig erhielt ich mit Pikrinsäure und Kalihydrat eine rothe Flüssigkeit; Cyan war sonach nicht nachweisbar.

Ein anderer Theil der Extractlösung mit Chlorkalk-Lösung versetzt, brachte keine Farbenveränderung hervor; dieser Mischung etwas Salpetersäure zugefügt, wurde die Flüssigkeit durch das frei gewordene Chlor theilweise entfärbt.

Einem dritten Theile der Extractlösung wurde Natr. carbonic. zugefügt, wodurch keine Veränderung bemerklich wurde; beim Zutröpfeln eine Chlorkalklösung bemerkte ich jedoch eine blaue Färbung der Flüssigkeit.

Einer vierten Probe der Extractlösung fügte ich nun tropfenweise eine wässrige Lösung von unterchlorigsaurem Natron hinzu und erhielt sofort eine deutliche blaue Färbung. Weitere Versuche wurden dadurch verhindert, dass der Rest der Extractlösung beim Aufbewahren durch Schimmelbildung verdorben war.

Ich suchte mir daher frisches Material zu verschaffen, fand jedoch keinen Boletus luridus, sondern einen Boletus picrodes, mit welchem ich die Versuche wiederholte. Zu meiner Freude sah ich die blaue Reaction durch unterchlorigsaures Natron auch hier wieder erscheinen.

Später fand ich noch Boletus calopus, Satanas und B. pachypus, welche mir dieselben Resultate lieferten; sogar die Varietät des Boletus variegatus mit den engen braunen Röhren, welcher beim Zerbrechen ebenfalls blau anläuft, gab eine ganz gelbe Tinctur, die aber, obgleich sehr schwache, doch deutlich erkennbare bläuliche Reaction gab. Mannit fand ich in allen diesen untersuchten Pilzen."

(A. Gonnermann).

Mit einem Reste des beim Aufbewahren krystallinisch gewordenen bräunlichgelben Extractes, in welchem das Chromogen des Boletus cyanescens noch kräftigst durch unterchlorigsaur. Natron in Blau verwandelt werden konnte, machte ich noch einen Versuch, um etwa vorhandenes Anilin zu isoliren. Das Extract wurde mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und nun mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Der klar abgehobene Aether wurde mit Salzsäure bis zur deutl. sauren Reaction versetzt, dann verdunstet. Der saure Rückstand gab, mit Natronlauge alkalisch gemacht, bei gelindem Erwärmen zwar einen ammoniakalisch pilzartigen Geruch, blieb aber nach Zusatz von unterchlorigs. Natron-Lösung durchaus farblos. Auch ein 2. Versuch mit Resten von Chromogen, die im Filtrirpapier vom Pressen des Mannits sich befanden, und die durch unterchlorigs. Natron die schönste Bläuung annahmen, lieferten, auf gleiche Weise wie das Extract mit Natronlauge und Aether behandelt, keine Spur von Anilin in der ätherischen Lösung.*)

Es muss also bis auf Weiteres das Chromogen des Boletus cyanescens für ein besonderes, bisher noch nicht isolirtes Product der Pilze erklärt werden. Herr Dr. Gonnermann hat mir seine Mithülfe zur weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes zugesagt.

Jena, den 30. Decbr. 1871. *H. Ludwig.*

Untersuchung deutscher und ausländischer Weine.

Von G. Glässner, Apotheker in Kassel.

Im Laufe des vergangenen Jahres ward ich mehrfach veranlasst, Weine der verschiedensten Art einer eingehenden

*) Bei einer Gegenprobe mit Anilin gab das zum Versuche benutzte unterchlorigsaure Natron sehr rasch die schönste violette Färbung.

quantitativen Prüfung zu unterwerfen. Obgleich nun die Zahl der bereits veröffentlichten Analysen mancher Weine nicht unbeträchtlich ist, so glaube ich doch, dass es für Viele Interesse haben wird, über eine Anzahl bekannter Weine des In- und Auslandes specielle Angaben zu besitzen. Werden doch namentlich die deutschen und französischen Weine jährlich in so grossen Quantitäten versandt, dass sie einen wichtigen Factor im internationalen Handel bilden. Weniger bekannt sind die Schweizer Weine. Ich habe deren sieben, aus verschiedenen Cantonen stammend, analysirt. Nur diese Weine, welche ich der Güte des Herrn Apotheker Escherich in Lenzburg, Canton Aargau, verdanke, sind direct vom Winzer bezogen, alle übrigen stammen aus den Kellern hiesiger Grossweinhandlungen.

Ueber die Ausführung der Analysen will ich nur wenige Worte anfügen.

Im Allgemeinen folgte ich Mohr's trefflichem Werke über den Wein, der Spiritusgehalt in Gewichtsprocenten ward nach dem specifischen Gewichte des Destillates, der Traubenzucker mit Kupferlösung bestimmt. Die bei Herstellung des Weinextractes angewandte Temperatur hat 100⁰ Cels. nicht überschritten. Andere Chemiker nehmen 120⁰ an, ich halte diese Temperatur für zu hoch, als dass sie das Weinextract ohne Zersetzung ertragen könnte.*)

---

*) Eine Zusammenstellung der Resultate der bisherigen Weinanalysen findet sich in Jacob Moleschott's Physiologie der Nahrungsmittel, ein Handbuch der Diätetik, 2. Aufl. Giessen, Ferber'sche Univ. Buchh. 1859, S. 227 bis 246.

Die Literatur über den Wein in dem Artikel Wein, Liebig-Poggendorff-Wöhler's Handwörterbuch der Chemie 1864, Bd. IX, S. 606.

H. L.

Name des Weines.	Gew. % Alkohol.	% Traubenzucker.	% Freie Säure.	% Extract.	% Asche.
65er Hochheimer	9,613	0,329	0,461	2,463	0,179
68er Laubenheimer	9,994	0,417	0,563	2,736	0,198
68er Markgräfler	8,132	0,215	0,515	1,854	0,187
68er Wachenheimer	8.200	0,491	0,558	3,801	0,192
68er Bodenheimer	10,542	0,333	0,441	1,874	0,186
65er Wachenheimer	8,984	0,294	0,529	2,150	0,202
65er Erbacher	9,927	0,510	0,515	2,628	0,190
65er Forster Traminer	9,569	0,474	0,561	2,444	0,182
65er Rüdesheimer	8,989	0,454	0,514	2,916	0,180
68er Dürkheimer	7,994	0,263	0,480	2,166	0,171
68er Hambacher	7,783	0,255	0,579	2,146	0,178
68er Niersteiner Rehbacher	8,981	1,252	0,479	3,120	0,184
68er Zürcher Seewein	7,094	0,089	0,650	1,693	0,162
Rother Neuenburger	9,630	0,132	0,415	2,440	0,185
65er Casteler v. Schlossberg	8,271	0,125	0,550	1,795	0,178
67er Hallauer (Canton Schaffhausen)	8,700	0,104	0,381	2,505	0,274
65er Schloss Lenzburger Riessling	7,782	0,166	0,600	2,422	0,246
65er Jacobsberger	9,414	0,128	0,392	2,138	0,279
67er Yvorne (Waadt)	9,207	0,167	0,533	1,824	0,195
Tokayer	16,836	11,363	0,251		
Xeres	20,961	3,571	0,427		
Malaga	12,461				
Petit Medoc Bordeaux	10,543				
St. Julien	10,491				
Cantenac	9,782				
Château Larose	7,572				

Ueber Bereitung von Bleipflaster.

Von F. Kostka, Apotheker in Ronsdorf.

a) Emplastrum Plumbi simplex.

Als ich vor einiger Zeit einfaches Bleipflaster machen wollte, wog ich mir, um am andern Morgen recht zeitig damit anfangen zu können, am Abende zuvor Bleiglätte und Olivenöl in den Pflasterkessel, setzte gleichzeitig schon etwas Wasser hinzu und rührte das Ganze einigemale untereinander. Am andern Morgen war die Pflasterbildung schon theilweise vor sich gegangen. Das Oel hatte

sich in eine dickliche, grauweisse Masse verwandelt. Nach kaum anderthalbstündigem Kochen auf freiem Feuer war das Pflaster vollständig fertig, wogegen man sonst zur Beendigung dieser Operation zwei bis drei Stunden gebraucht.

b) Emplastrum Plumbi compositum.

Schon seit vielen Jahren bereite ich das zusammengesetzte Bleipflaster nach einer Methode, die auch Hager in seinem Commentar angiebt, jedoch mit einigen Modificationen derselben.

Ich bringe die beiden gereinigten Gummi-Harze (Ammoniacum und Galbanum) mit dem Terpenthin und etwas Wasser in einen kupfernen Kessel und erhitze das Ganze unter stetigem Umrühren über einem gelinden Kohlenfeuer so lange, bis sich eine Art Emulsion gebildet hat. Alsdann setze ich Wachs und Bleipflaster hinzu und erhitze unter Rühren weiter, bis dieselben geschmolzen sind.

Auf diese Weise habe ich noch immer rasch und unter Benutzung nur eines Gefässes ein sehr schönes Pflaster erhalten.

Diese Methode wurde mir seiner Zeit vom Collegen Ditgens in Barmen-Rittershausen angegeben und kann ich dieselbe nur sehr empfehlen.

Den 10. Januar 1872.

Mittheilungen aus der chemischen Fabrik auf Actien (vormals E. Schering) in Berlin *)

a) Neue Präparate.

1) *Xylol.* Nach einer Notiz in No. 51 der Berliner Klinischen Wochenschrift wird das **Xylol** von dem dirigirenden Arzt

*) Von Herrn Schering als Separatabdruck mitgetheilt, No. 4. Dec. 1871.

in der Königl. Charité zu Berlin, Herrn Dr. Zuelzer, mit Erfolg bei der Behandlung der Pockenkranken angewendet.

Dr. Zuelzer hat bei der Behandlung der Pocken mit Xylol bisher sehr günstige Resultate zu beobachten Gelegenheit gehabt, worüber er später selbst eingehendere Mittheilungen zu machen beabsichtigt; er bemerkt aber ausdrücklich, dass diese Wirkungen nur bei völliger Reinheit des verwandten Xylols einzutreten scheinen, während dem Toluol und anderen verwandten Stoffen jene Wirkung nicht zukomme.

Die Gabe, in welcher das Xylol gereicht wird, ist bei Erwachsenen 10 — 15 Tropfen, (bei Kindern 3 — 5 Tropfen), 1 — 3 stündlich. Nachtheilige Nebenwirkungen wurden bisher nicht beobachtet, selbst wenn das Xylol in wesentlich gesteigerter Gabe gereicht wurde. Man giebt es am besten so früh als möglich bis zur völligen Abtrocknung der (pustulösen) Blattern.

Die beste Art der Darreichung des Xylols sind damit gefüllte Capsules, von denen wir solche zu 3, 5, 8 und 12 Tropfen vorräthig halten, auch kann es tropfenweise mit Wein oder Wasser gegeben werden.

2) *Crotonchloralhydrat* = $C^4 H^3 Cl^3 O + H^2 O$ bildet kleine, weisse, leichte, glänzende, blättrige Krystalle von eigenthümlichem, entfernt an Heidelbeeren erinnernden Geruche und brennendem Geschmacke. Es löst sich schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen schmilzt es und verflüchtigt sich vollständig; die entstehenden Dämpfe reizen die Schleimhäute, vorzüglich die der Augen, heftig. Auch mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Concentrirte Schwefelsäure entzieht ihm das Wasser und scheidet das reine Crotonchloral als eine farblose, ölige, auf der Säure schwimmende Schicht ab, die beim Erwärmen unter Schwärzung und Salzsäureentwicklung allmählig zerstört wird.

Die Reinheit des Präparates lässt sich leicht feststellen. Es muss bei 78 ° C. schmelzen, sich vollständig verflüchtigen und in Wasser und Alkohol klar lösen. Die wässrige Lösung muss neutral reagiren, beim Versetzen mit Silbersalpeter und

Salpetersäure darf sie kein Chlorsilber ausscheiden und muss beim Vermischen mit einer Lösung von ätzenden oder kohlensauren Alkalien eine in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeit — Allylendichlorid — abscheiden.

Das Crotonchloral wurde zuerst von Kraemer und Pinner durch Chloriren des gewöhnlichen Aldehyds, der dabei in Crotonaldehyd übergeht, dargestellt.

Im Crotonchloral hat Dr. O. Liebreich ein neues Anästhetikum, mit dessen Studium er zur Zeit noch beschäftigt ist, entdeckt. Die bisher von Dr. Liebreich an Thieren und Menschen angestellten Versuche ergaben, dass man im Crotonchloral ein Mittel hat, das Gehirn in eine tiefe Narkose zu bringen, ohne die Thätigkeit des übrigen Organismus herunterzustimmen, während beim Chloral eine entsprechend tiefe Narkose des Gehirns von einer allgemeinen Anästhesie und Herabsetzung der Herzthätigkeit begleitet ist.

3) *Apomorphin* = $C^{17} H^{17} NO^2$ ist von Matthiessen und Wright eine aus dem Morphin und später auch aus dem Kodeïn durch Behandeln mit Salz- oder Schwefelsäure erhaltene Base genannt worden. Dieses neue Alkaloid bildet eine weisse, unkrystallinische Masse, die mit Salzsäure ein krystallisirbares, wasserfreies Salz $C^{17} H^{17} NO^2 HCl$ giebt. Der Luft ausgesetzt, färbt sich die freie Base durch Sauerstoffaufnahme rasch grün und löst sich dann nur noch theilweise in Wasser, welchem sie eine schöne smaragdgrüne Farbe ertheilt. In Alkohol ist sie mit grüner, in Aether und Benzol mit schön rosapurpurner und in Chloroform mit violetter Farbe löslich. Das chlorwasserstoffsaure Salz ist in Wasser leicht löslich.

Vom Morphin unterscheidet sich die Base durch ihre Löslichkeit in viel Wasser, vorzüglich kohlensäurehaltigem, und die Leichtlöslichkeit in Alkohol, Aether und Chloroform. Aetzende Alkalien erzeugen in den Lösungen des salzsauren Salzes weisse Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich sind und sich rasch schwärzen. Eisenchlorid erzeugt eine dunkle Amethystfärbung, Silbersalpeter

wird rasch reducirt, Salpetersäure bewirkt bluthrothe Färbung, die beim Erwärmen blasser wird.

Das Apomorphin ist ein nicht irritirendes Emetikum und kräftiges Antistimulans. In geringen Dosen innerlich genommen, oder subcutan eingespritzt, erregt es innerhalb weniger Minuten Erbrechen und beträchtliche Abspannung; selbst längere Berührung der Base mit den Händen bringt diese Wirkung hervor.

Das Apomorphin verdient allgemeinere Aufmerksamkeit, da die Möglichkeit vorliegt, dass es in die neue deutsche Pharmacopöe aufgenommen werde.

4) *Ausgefällte Collodionwolle.* Untersuchungen über die Collodionwolle von Camuzet, H. Vogel und van Monckhoven haben gezeigt, dass jedes Collodion grössere oder geringere Antheile von einer noch nicht näher bestimmten (nach Vogel schmierigen, bräunlichen, bitterschmeckenden, wahrscheinlich nitrirten) Substanz enthält, welche, da sie in Wasser löslich ist, in das Silberbad übergeht und dieses verunreinigt. Die Gegenwart dieser Substanz scheint auch das Rothwerden jodirter Collodien, d. h. die Zersetzung der Jodmetalle, resp. die Ausscheidung von freiem Jod zu veranlassen. Aus ihrer Auflösung durch Wasser ausgefällte Collodionwolle zeigt, da ihr die in Wasser lösliche Verunreinigung fehlt, diese Uebelstände nicht.

Nach Monckhoven kann ein mit gefälltem Pyroxylin bereitetes Collodion in verschiedener Weise jodirt werden, ohne dass die Jodmetalle dadurch zersetzt werden; nach H. Vogel wurde ein solches Collodion zwar zuerst hellgelb, behielt aber diese Farbe, während ein gleichzeitig aus nicht gefälltem Pyroxylin dargestelltes, jodirtes Collodion nach vier Wochen dunkelgelb wurde. Die gefällte Collodionwolle bildet sehr harte, krümlige Stücke, welche schwer entzündlich sind und sich völlig in Aether-Alkohol auflösen.

b) Mittheilungen aus der Praxis.

1) *Schwefelkadmium.* In Nr. 3 dieser Mittheilungen war als bestes Mittel zum Gelbfärben feiner Seifen des Schwefelkadmiums Erwähnung gethan. Die Färbekraft des Kadmiumgelb ist in der That so gross, dass seine Verwendung zu genanntem Zweck selbst bei dem gegenwärtig bedeutend gestiegenen Preise noch lohnend erscheint, vorausgesetzt, dass das Schwefelkadmium frei ist von Verunreinigungen, welche seine Färbekraft beeinträchtigen. Letzteres dürfte leider nicht bei allen in den Handel gelangenden Sorten der Fall sein, da uns ein Schwefelkadmium in die Hand kam, welches nicht unbedeutende Mengen Zinkweiss enthielt. Auf eine solche Verfälschung aufmerksam zu machen, halten wir für unsere Pflicht, umsomehr als diese Beimischung nicht so leicht der äusseren Beschaffenheit nach zu erkennen ist. Am leichtesten ergiebt sich ein solcher Zusatz von Zinkweiss, wenn das fragliche Schwefelkadmium mit starkem Essig einige Zeit in der Wärme behandelt wird; etwa vorhandenes Zink wird gelöst, und die Lösung giebt dann, mit Soda übersättigt, einen weissen Niederschlag.

2) *Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak.* Schon vor acht Jahren machte Becquerel auf dieses Doppelsalz (neben dem entsprechenden Kalisalz) als auf eine zur galvanoplastischen Vernickelung verschiedener Metalle sehr geeignete Verbindung aufmerksam. Von Adams in Boston und Gaiffe ist dies neuerdings bestätigt worden. Die Vernickelung der verschiedenartigsten metallenen Gegenstände hat bei den vortrefflichen Eigenschaften des metallischen Nickels in neuester Zeit eine beständig wachsende Aufmerksamkeit erregt; in Nord-Amerika bestehen z. B. bereits 10 Fabriken, welche galvanoplastisch vernickelte Gegenstände aller Art in den Handel bringen, und auch in Deutschland gewinnt der Consum der Nickelsalze für diesen Zweck an Ausdehnung. Um die bei der galvanoplastischen Vernickelung mit obigem Salze frei werdende Schwefelsäure zu neutralisiren, giebt man dem Bade nach Becquerel etwas Ammoniak zu, v. Jacobi in

Petersburg empfiehlt statt dessen eine Anode von reinem metallischen Nickel zu verwenden. Beim Vernickeln durch blosses Ansieden wird nach Stolba folgendermaassen verfahren: In einen kupfernen Kessel bringt man zuerst eine concentrirte Lösung von Chlorzink, verdünnt dieselbe mit dem gleichen Volumen Wasser, erhitzt zum Kochen und fügt tropfenweise soviel Salzsäure hinzu, bis der durch das Verdünnen entstandene Niederschlag verschwunden ist. Dann bringt man eine Messerspitze Zinkpulver hinein, welches nach Verlauf einiger Minuten ein Verzinken des Metallkessels, soweit er von der Flüssigkeit berührt ist, zur Folge hat. Man setzt nun soviel Nickelsalz hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich gefärbt erscheint, legt die zu vernickelnden Gegenstände gehörig gereinigt oder polirt hinein und bringt zu denselben kleine Zinkblechabschnitte oder Zinkdrahtstücke derart, dass beim Kochen hinreichend viel Berührungspunkte geboten werden, und erhält das Ganze im Kochen. Das Nickel schlägt sich bald nieder, und nach Verlauf von 15 Minuten sind die Gegenstände vollkommen überzogen. Man wäscht sie nachher mit Wasser und putzt sie mit Schlemmkreide.

3) *Verwendung des krystallisirten Silbersalpeters für photographische Bäder.* Schon vor Jahren wurde von competenter Seite für photographische Silberbäder der ausschliesslichen Verwendung des krystallisirten Silbersalpeters an Stelle des altherkömmlichen, geschmolzenen und in Stangen gegossenen Höllensteins das Wort geredet. Es wurde damals schon nachgewiesen, dass beim Schmelzen des Silbersalpeters selbst bei grösster Vorsicht es sich nicht vermeiden lasse, dass kleine Mengen von salpetrigsaurem Silberoxyd gebildet werden, und dass diese später im photographischen Bade zur Bildung von Schleiern (d. h. gleichmässigen Ausscheidungen von Silberniederschlägen über die ganze Negativplatte) Veranlassung geben, welche selbst durch Zusatz von Salpetersäure zum Bade nicht fortgeschafft werden können. Es kommt noch dazu, dass geschmolzener Silbersalpeter nicht selten eine stark alkalische Reaction zeigt,

welche dem praktischen Photographen eine sehr vorsichtige und daher nicht leicht zu bewerkstelligende Neutralisation aufnöthigt.

Im Gegensatz hierzu erweist sich der krystallisirte Silbersalpeter stets absolut frei von salpetrigsaurem Salz, und die Spuren von Salpetersäure, welche den Krystallen etwa anhängen, sind bei sonst normaler Reinheit des Silbersalzes nicht schädlich, sondern sogar vortheilhaft, da jedes photographische Silberbad eine wenn auch ganz geringe Spur freier Salpetersäure nöthig hat.

Da die geschilderten Vorzüge des krystallisirten Silbersalpeters vor dem Höllenstein in Stangen, wie uns die Praxis lehrt, in letzter Zeit mehr und mehr in Vergessenheit gerathen sind, erlauben wir uns heute, dieselben wieder in Erinnerung zu bringen. Es verdient bemerkt zu werden, dass sowohl in England und Amerika, als auch zum grössten Theil in Frankreich für die Photographie schon seit vielen Jahren fast nur das krystallisirte Salz verwendet wird.

4) *Englisches Chloroform.* In Nr. 3 dieser Mittheilungen wurde angegeben, dass das sogenannte englische Chloroform, welches sich durch seine Reinheit auszeichnet, aus Chloralhydrat bereitet sei.

Diese Angabe ist von einer englichen Firma in öffentlichen Blättern dementirt worden. Zur Ergänzung unserer damaligen Mittheilung und zum Verständniss der Sachlage bemerken wir, dass man in England allerdings nicht aus reinem Chloralhydrat durch Zersetzung mittels Alkalien Chloroform destillirt, sondern mit Umgehung der Darstellung von reinem Chloralhydrat Methyl-Alkohol mit Chlor sättigt und das rohe Product mit Kalkmilch behandelt.

5) *Chloralhydrat.* Die Ueberproduction des Chloralhydrates und dessen niedriger Preis werden für diesen interessanten Körper gewiss auch noch andere als medicinische Verwendungen auffinden lassen. Bemerkenswerth dürfte schon jetzt die Thatsache erscheinen, dass Chloralhydrat als ein die Fäulniss verhinderndes Mittel anzusehen ist. Wenn wir nicht irren, hat man kürzlich in England beobachtet, dass der

Körper eines durch den missbräuchlichen Genuss von Chloralhydrat vergifteten Menschen auffallend lange der Fäulniss widerstand. Das Chloralhydrat wirkt jedenfalls in der Weise antiseptisch, dass es unter Zersetzung in Chloroform und Ameisensäure durch die bei Beginn der Fäulniss stickstoffhaltiger Substanzen eintretende Alkalescenz, diese neutralisirt und dadurch, dass das hierbei freiwerdende dampfförmige Chloroform den Luftsauerstoff absperrt und die Vibrionen tödtet. Jedenfalls wäre es sehr wünschenwerth, Versuche anzustellen, Fleisch, ebenso Eiweisslösungen (für die Kattun-Druckerei) Leimgallerte etc. im Grossen durch Chloralhydrat zu conserviren. Nach Dr. E. Jacobsen genügte $1/2$ % Chloralhydrat, um eine concentrirte Lösung von getrocknetem Eieralbumin in Wasser (gleiche Theile) lange Zeit vor dem Faulen zu bewahren. Es wurde dazu das Chloralhydrat zuerst in Wasser gelöst und dann das Albumin in dieser Auflösung durch Einweichen zur Lösung gebracht.

Pyrocatechin im Kino, ein normaler Bestandtheil der betreffenden Stammpflanzen.

Professor F. A. Flückiger in Bern bringt Beweise für die Annahme, dass das aus dem malabarischen Kino (von Pterocarpus Marsupium Roxburgh), aus dem senegambischen Kino (von Pterocarpus erinaceus Lamark), und aus dem Kino der Butea frondosa, durch Aether extrahirbare Pyrocatechin ein normaler Bestandtheil der genannten Stammpflanzen des Kino's sei. Wiesner fand Pyrocatechin im Eucalyptuskino und Prof. v. Gorup-Besanez in den herbstlichen Blättern der canadischen Rebe, Ampelopsis hederacea Michaux. Eissfeldt's Meinung, dass das von ihm (schon 1854) im malabarischen Kino gefundene Pyrocatechin ein Product hoher Temperatur bei Darstellung des Kino's sei, ist sonach nicht stichhaltig. (*Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin, 22. Jan. 1872; Nr. 1, S. 1–4.*) *H. L.*

II. Toxikologie.

Ueber Vergiftungs-Erscheinungen in Folge des Genusses von Haferbrod und deren Ursache.

Von O. Becker, Apotheker in Rhaunen.

Von dem hiesigen Arzte wurde mir ein Stück reinen, sehr festen, sogen. Haferbrodes übergeben, um mich, da der Genuss desselben vergiftungsähnliche Erscheinungen hervorgerufen hatte, gutachtlich darüber zu äussern.

Da mir eine genaue Untersuchung des Brodes wegen mangelnder Zeit für jetzt nicht möglich war und da ferner die mir mitgetheilten Symptome weniger auf eine Vergiftung, als auf eine Narcotisation schliessen liessen, so liess ich mir von dem betreffenden, auf einem benachbarten Dorfe wohnenden Ackerer eine Portion desselben Hafers, von welchem zum Brodbacken genommen worden war, zur Untersuchung mitbringen.

Der betreffende Hafer war überhaupt von minder guter Beschaffenheit; es fanden sich darin, ausser erdigen Theilen, die in den Brodfrüchten häufiger vorkommenden Verunreinigungen mit Früchten von Agrostemma Githago, Viciaarten u. A. vor; sodann enthielt der Hafer eine grössere Menge der Schliessfrüchte von Lolium temulentum, deren Zahl nach annähernder Schätzung wohl $^1/_6$ des Gesammtquantums betrug. Die den Caryopsen des Lolium noch anhaftenden sehr starken Grannen liessen mich die Früchte, als von der Varietät Lolium macrochaeton A. Br. herrührend, erkennen, die in hiesiger Gegend nicht selten vorkommt.

Die grosse Anzahl der vorgefundenen Früchte von Lolium temulentum — oder dessen Varietät —, deren giftige Eigenschaften, wenngleich sie bisweilen bestritten werden, bekannt sind, sowie die Thatsache, dass die hier erwähnten Vergiftungserscheinungen nur nach dem Genuss des betreffenden Haferbrodes eintraten, gaben meiner anfänglichen Vermuthung volle Bestätigung, dass in diesem Falle die Früchte des Taumellolches die Ursache der bedenklichen Symptome waren.

Die Erscheinungen, welche auf den Genuss des Brodes, (welches, nebenbei bemerkt, noch mit Kartoffeln vermengt war,) eintraten, waren folgende:

Etwa 3 Stunden nach dem Genuss des Brodes stellte sich bei den Personen, welche davon genossen hatten, ein heftiges Zittern an allen Gliedern ein, starker Schweiss brach am ganzen Körper, von unten nach oben schreitend, aus, der Kopf war eingenommen, es bemächtigte sich der betr. Leute ein so starker Schwindel, dass sie zusammenbrachen. Zum Erbrechen kamen dieselben erst, als sie sich der bekannten Methode — Kitzeln des Zäpfchens — bedienten.

Der Schwindel währte volle 3 Stunden, dann verschwand er, ohne weitere merkliche Störungen in den gewöhnlichen Functionen des Organismus zu hinterlassen; Leibschmerzen waren während des Verlaufs des Narcotismus nicht eingetreten. Einige Tage nach dem ersten schädlich verlaufenen Genuss des Brodes versuchten die Leute nochmals von demselben zu essen, glaubend, dass sie dasselbe vielleicht in kleineren Portionen vertragen würden; doch traten auch dann wieder dieselben Erscheinungen ein wie beim ersten Male, nur in weniger heftigem Grade.

B. Monatsbericht.

Entdeckung von Salpetersäure im Wasser.

Man dampft das Wasser nach Blunt zunächst unter Zusatz von kohlensaurem Kali ein, um alles Ammoniak zu vertreiben, löst den Rückstand in Wasser und bringt die Solution in einem luftdicht verschlossenen Gefässe mit Natriumamalgam in Berührung. Das sich durch nascirenden Wasserstoff aus der Salpetersäure bildende Ammoniak wird mit Nessler's Reagens nachgewiesen. (*The Pharmacist and Chem. Record. Chicago. Aug. 1871. p. 182.*). *Wp.*

Die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases

liegt nach Jacob Myers (Amsterdam) zwischen 350 und 400° C. und wahrscheinlich am nächsten bei der erstgenannten Temperatur. Die bei der Reaction zwischen siedendem Schwefel und Wasserdampf (wobei sich keine Pentathionsäure, wohl aber unterschweflige Säure, wenn auch nur in verdünnter Lösung bildet) herrschende Temperatur wird also jedenfalls niedriger als 400°, vielleicht auch unter 350° C. sein.

Ueber arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas.

Als J. Myers zu den Versuchen über die Zersetzung des HS ein aus Schwefeleisen und Handels-Schwefelsäure bereitetes Gas benutzte, fand er jedesmal, selbst bei der Siedetemperatur des Quecksilbers einen orangegelben Anflug in der U-förmigen Röhre, in welcher das HS gas der zerlegenden Hitze ausgesetzt wurde; dieser Anflug verhielt sich gegenüber allen Reagentien als Schwefelarsen. Das auf

die angegebene Weise bereitete Gas enthält also eine Arsenverbindung, am wahrscheinlichsten Arsenwasserstoffgas. Diese beiden Gase, die bei der gewöhnl. Temperatur neben einander existiren können, zersetzen sich nach der Gleichung $3 H^2 S + 2 H^3 As = As^2 S^3 + 12 H$, wenn die Temperatur erhöht wird, z. B. bis zur Siedetemperatur des Quecksilbers.

Das Vorkommen von H^3As in solchem HSgase ist bedingt durch den Arsengehalt der angewendeten Materialien.

Zunächst lag die Vermuthung, dass der Arsengehalt des FeS zur Bildung des H^3As die Veranlassung gewesen sei.

Ein Versuch mit diesem FeS und mit reiner Schwefelsäure gab jedoch auch nach längerem Durchleiten keinen Arsensulfidanflug. Das Arsen stammte vielmehr aus der Schwefelsäure. Reines präcipitirtes und bei Luftabschluss erhitztes FeS wurde nach Zufügung einiger Stückchen arsenfreien Zinks mit arsenhaltiger Schwefelsäure übergossen und das so erhaltene Gas durch die Uförmige Röhre, die im siedenden Schwefel stand, geleitet; nun setzte sich in derselben der orangegelbe Anflug ab. Dasselbe Resultat wurde erhalten mit reiner verdünnter Schwefelsäure, worin reine arsenige Säure aufgelöst war.

Wie bekannt, fällt HS aus sauren Lösungen sogleich die arsenige Säure als Schwefelarsen und das Entstehen von H^3As kann, wie man bis jetzt glaubte, nur erklärt werden durch die reducirende Wirkung von nascirendem Wasserstoff auf arsenige Säure. Ein directer Versuch zeigte, dass nascirender Wasserstoff auch frisch gefälltes Schwefelarsen reducirt, so dass das Auftreten von Arsenwasserstoffgas in Schwefelwasserstoffgas, erhalten aus Schwefeleisen und arsenhaltiger Schwefelsäure, dadurch erklärt ist.

Diese Beobachtung hat ihre Bedeutung bei gerichtlichen Untersuchungen. Niemand, wenn er auch reine Schwefelsäure gebrauchte, würde sich gefürchtet haben, arsenhaltige Schwefelsäure anzuwenden zur Entwickelung von HS behufs einer gerichtl. Arsenuntersuchung, und oft mag solche auch benutzt worden sein. Vielleicht stammt auch das im Thierkörper angeblich aufgefundene Arsen aus derselben Quelle. (*Jacob Myers. Amsterdam, Juni 1871; Annalen der Chemie und Pharmacie, Juli 1871, S. 127—128.*)

H. L.

Ueber die Fabrikation der Mennige.

Zur Ueberführung des Bleioxyds in Mennige wenden die Fabrikanten im Allgemeinen die nemlichen Oefen an, welche auch zur Herstellung des Bleioxyds aus Blei benutzt werden. Das Bleioxyd wird in den oberen Etagen dieser Oefen oder auch auf der Sohle selbst der Oxydation unterzogen. Die Ausbeute ist bei dieser Art der Fabrikation ganz allgemein ausserordentlich gering und die Operation sehr langwierig; der Erfolg wird ganz wesentl. beeinflusst von den vielen Temperaturschwankungen, denen ein solcher zu 2erlei Zwecken dienender Apparat nothwendig ausgesetzt ist. G. Mercier untersuchte nun, unter welchen Temperaturbedingungen die Bildung der Mennige vor sich gehe. Er constatirte, dass sich zwar das Bleioxyd in einer viel kürzeren Zeit in Mennige umwandeln lasse, als gewöhnl. auf diese Opration verwendet wird, dass aber Flammenöfen dazu sehr wenig geeignet seien.

Die Gegenwart der Flammengase ist der Mennigbildung hinderlich; schöne Mennige bildet sich nur an den Stellen, wo das Material durch die Feuerbrücke vor der directen Berührung der Flamme geschützt ist. Sodann lässt sich die Temperatur eines solchen Ofens nicht constant erhalten; es findet ein fortwährender Wechsel zwischen Bildung und Zersetzung der Mennige durch Ueberhitzung statt.

Auf Rivot's Rath wendete Mercier einen gewöhnl. Muffelofen an. Die Hauptbedingung — genügenden Luftzutritt natürl. vorausgesetzt — ist Constanz der richtigen Temperatur; denn die Temperaturen, bei welchen das Massicot Sauerstoff aufnimmt und diejenige, bei welcher die Mennige wieder Sauerstoff verliert, liegen sehr nahe beieinander.

Die günstigste Temperatur zur Mennigebildung ist nahe der dunkeln Rothgluht, ohne diese jedoch zu erreichen. Am raschesten und sichersten ging die Umwandlung des Massicots vor sich, wenn die Kanten des Muffelofens eben anfingen dunkelroth zu werden; sobald jedoch die Muffel in erheblicher Ausdehnung zur dunkeln Rothgluht gelangte, trat Zersetzung der gebildeten Mennige ein und bei längerem Andauern dieser Temperatur wurde die Mennige vollständig in eine schön canariengelbe Masse verwandelt.

Aus einer mitgetheilten Tabelle über die Ergebnisse eines Mennigbrennversuches ist Folgendes hervorzuheben. Die in

18 Stunden gebildete Mennige war handelsfähige Waare, aber es bedurfte etwas über 19 Sunden, um die feurigste Nüance zu erreichen. Bei anderen Versuchen wurde dasselbe Resultat schon in 14 bis 15 Stunden erreicht.

Die Mennige der eilften Wägung war bedeutend schöner feuriger, als die der zehnten, obwohl das Gewicht sich nicht verändert hatte. Ein ähnlicher Fall hatte sich bei den Wägungen 3 und 2 ergeben, woraus zu schliessen, dass bei der Umwandlung von Massicot in Mennige nicht bloss Sauerstoffaufnahme, sondern auch noch eine gewisse Aenderung des Molecularzustandes statt hat. Die grösste Schönheit der Mennige entspricht zwar der grössten Gewichtszunahme des Massicot; aber nachdem das Gewichtsmaximum erreicht ist, kann durch weiteres Erhitzen die Mennige noch an Feuer der Farbe gewinnen oder verlieren durch Aenderung ihres Molecularzustandes. Die Gesammtmenge des vom Massicot beim Uebergang in Mennige aufgenommenen Sauerstoffs beträgt etwa 2 Procent.

Es ist bekannt, dass Mennige beim Durchschlagen durch Metallsiebe an Feuer verliert und das um so mehr, je öfter sie das Sieb passirt. Auch diesen Verlust an Feuer muss man einer moleculären Veränderung zuschreiben. Die Temperatur bei der Mennigbildung ist immer die gleiche, welche Art von Bleioxyd man auch anwenden mag; sie geht um so schneller vor sich und liefert um so feurigere Farbe, je reiner das angewendete Massicot ist; die ordinären Sorten brauchen zur Umwandlung 20 Stunden, während für die reineren 15 bis 18 Stunden genügend sind. Bleiweiss liefert eine orangefarbige Mennige, die sich unter denselben Bedingungen und eben so schnell wie die gewöhnl. Mennige herstellen lässt. Die in einigen Stunden bereitete Mennige steht der langsam erzeugten an Feuer der Farbe nicht im Mindesten nach.

Der passendste Ofen zur Mennigfabrikation ist derjenige, in welchem die Temperatur am leichtesten constant erhalten und das Bleioxyd, vor Berührung mit der Flamme geschützt, einem continuirlichen Luftstrome ausgesetzt werden kann. Einen solchen Ofen zum Betrieb im Grossen hat Mercier construirt: es ist im Wesentl. eine grosse Muffel, umspült von Feuer, welches in einer grossen Zahl von kleinen Kanälen vertheilt ist. Leicht zu handhabende Schieber in den einzelnen kleinen Kanälen gestatten, die Hitze in jedem Theile der Muffel beliebig zu reguliren. Man soll mittelst dieses Ofens bei ununterbrochenem Betrieb und gutem Gang etwa

4 Tonnen Mennige in 24 Stunden erzeugen können. (*Annalen d. Chem. und Pharm. Novbr. 1871; 160. Bd.. S. 252—256; im Auszug aus Annales des Mines [6] 19, 1.*)

H. L.

Umwandlung von Ameisensäure in Methylalkohol.

In einer vorläufigen Mittheilung (Annalen d. Chemie u. Pharmacie Januar 1871, 157. Bd. S. 119) zeigte Eduard Linnemann (Lemberg, d. 1. Dec. 1870) an, dass es ihm gelungen sei, aus ameisensaurem Kalk durch trockne Destillation Methylaldehyd und aus diesem Methylalkohol, Jodmethyl und benzoësauren Methyläther zu erhalten.

Ad. Lieben und Rossi berichten über dieselbe Umwandlung (im Aprilheft 1871 d. Ann. d. Ch. u. Pharm. S. 107 bis 111; aber schon der Akad. d. Wiss. zu Wien in d. Sitz. v. 19. Januar 1871 mitgetheilt). Sie unterwarfen fein gepulverten ameisens. Kalk, der bei 100° C. getrocknet worden war, in Portionen von 10 Grm. aus Glasretörtchen der trocknen Destillation. Die entweichenden Gase und Dämpfe wurden durch ein von Kältemischung umgebenes U-rohr, das unten mit einem Abflussrohr versehen war, geleitet. In einer Operationsreihe verarbeiteten sie 100, in einer 2. 150 Grm. ameisens. Kalk. Das an Menge sehr geringe condensirte Product besass einen aldehydartigen, zugleich aber auch empyreumatischen Geruch. Es stellte eine wasserhelle u. z. Th. wohl auch aus Wasser bestehende Flüssigkeit dar, auf der eine geringe bräunliche Schicht schwamm. Mit ammoniak. Silberlösung gab sie, wie schon E. Mulder (Zeitschr. f. Chem. 1868, 265) beobachtet hat, eine starke Reduction. Das gesammte Destillat wurde mit der 20fachen Menge Wasser gemischt und zur Umwandlung in Methylalkohol portionenweise äquivalente Mengen Natriumamalgam und Schwefelsäure zugesetzt, während durch Eiswasser gekühlt wurde. Als schliesslich abdestillirt ward, gab das Destillat noch immer starke Silberreduction und diese konnte selbst durch wiederholte Behandlung mit Natriumamalgam und SO^3 nicht zum Verschwinden gebracht werden. Die wässrige Lösung wurde dann von dem unlösl. Oele abfiltrirt und durch eine Reihe von Destillationen und Zusatz von kohlens. Kali zu den ersten Fractionen eine flüchtige alkoholische Flüssigkeit abgeschieden, die alle Eigenschaften des Methylalkohols besass.

Durch Destillation wurde er noch von etwas höher siedendem, in Wasser unlösl. Oel getrennt und durch Behandlung mit geschmolzenem kohlens. Kali, später mit Kalk entwässert. Er besass den Geruch von unreinem Methylalkohol, siedete unter heftigem Stossen bei 66 bis 67° C., war in Wasser löslich und durch kohlens. Kali daraus abscheidbar. Die Menge von Methylalkohol, die aus den verarbeiteten 250 Grm. ameisens. Kalk erhalten wurde, betrug nur 3 bis 4 Grm.

Mit rauchender HJ mischte er sich vollkommen, damit in einer verschlossenen Glasröhre erhitzt, lieferte er Jodmethyl, dessen Analyse C = 8,71, H = 2,16 und J = 88,99 ergab, was gut mit der Formel CH^3J stimmt. Es siedete bei 43 bis 44°, zeigte bedeutendes spec. Gew. (Chlorcalcium schwamm auf demselben) und den Geruch des Jodmethyls.

Durch Erwärmen mit trocknem oxals. Silberoxyd wurde dieses Jodmethyl in das so charakteristische Methyloxalat übergeführt, welches bei stärkerem Erhitzen abdestillirte und in der Vorlage sogleich und vollständig zu weissen Krystallen erstarrte.

Das Zwischenproduct, den Formaldehyd, haben sie nicht weiter untersucht, sie schliessen aber aus ihrer Beobachtung des Rohproducts, dass er zu den leicht condensirbaren Gasen gehören müsse. *H. L.*

Darstellung von absolutem Alkohol.

Die bisher gebräuchlichen Verfahrungsweisen zur Darstellung grösserer Mengen absoluten Alkohols sind nach E. Erlenmeyer meist sehr zeitraubend, da die in Anwendung kommenden Entwässerungsmittel, wie kohlens. Kali, entwässerter Kupfervitriol, entwässertes gelbes Blutlaugensalz, Aetzkalk, Aetzbaryt u. s. w. dem Weingeist das Wasser erst bei längerer Einwirkung entziehen. Mit den 3 erstgenannten Substanzen ist es selbst bei mehrtägiger Berührung und häufigem Schütteln nicht möglich, vollkommen absoluten Alkohol zu erzielen.

Mendelejeff (Zeitschr. f. Chem. 1865, 260) erklärt den Aetzkalk für das praktischste Entwässerungsmittel des Weingeists. „Die Stücke des Aetzkalks müssen (nach ihm) den Weingeist, der mindestens ein spec. Gew. von 0,792 bei 20° haben muss, überragen. Nach 2 Tagen ist alles Wasser

entzogen. Will man aber schon nach 2 bis 3 Stunden destilliren, so ist ein vorhergehendes halbstündiges Erwärmen auf 50 bis 60° absolut nothwendig."

Bei diesem Verfahren sind aber nur die mittleren Portionen des Destillates wasserfrei zu bekommen.

Erlenmeyer hat Mendelejeffs Verfahren dahin abgeändert, dass er den Weingeist mit dem Kalk $^1/_2$ Stunde bis 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, dann den Kühler umkehrt und den Alkohol abdestillirt. So erhält man das ganze Destillat wasserfrei.

Enthält der Weingeist mehr als 5 Proc. Wasser, so ist es nur nöthig, ihn 2 oder mehremal derselben Behandlung zu unterwerfen. Ist er sehr wasserhaltig, so darf man nicht gleich bei der ersten Kochung den Kalk über die Flüssigkeit hervorragen lassen; man füllt am besten den Raum, welchen der Alkohol einnimmt, nur zur Hälfte mit Kalkstücken an, weil sonst das Gefäss durch die rasche Hydratbildung auseinander getrieben werden kann. Immerhin lassen sich auf diese Weise mehre Liter Weingeist in einigen Stunden in absoluten Alkohol überführen. (*Annalen d. Chem. u. Pharm. Novbr. 1871, Bd. 160, S. 249—250.*). *H. L.*

Man vergleiche H. Wackenroder's Bemerkungen über die Darstellung des absoluten Alkohols mittelst Aetzkalk. (*Archiv der Pharmacie. Mai 1847. II. R. Bd. 50, S. 162 bis 167.*). *H. L.*

Synthese des normalen Propylalkohols mittelst Aethylalkohols.

Die Methode, deren sich A. Rossi bediente, um von dem Aethylalkohol zum Propylalkohol zu gelangen, ist die nemliche, welche ihm früher gestattete, den Capronalkohol darzustellen (Ann. chim. phys. [3], 40,110) und welche neuerdings Lieben und Rossi den bis dahin unbekannten normalen Butylalkohol geliefert hat. Aethylalkohol wurde nacheinander in Aethylcyanür und Propionsäure umgewandelt, diese sodann nach der Methode von Piria und von Limpricht durch Destillation eines innigen Gemisches von propions. und ameisens. Kalk in Propylaldehyd

übergeführt, letzterer endlich lieferte durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs den Propylalkohol.

Zur Darstellung von Aethylcyanür wurde gepulvertes Cyankalium mit Aethylchlorür, das in seinem 3fachen Gewicht Weingeist von 85^0 gelöst war, in zugeschmolzenen Röhren auf 100 bis 105^0 erhitzt.

Der Propionaldehyd = C^3H^6O ist eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, in Wasser löslich, jedoch nicht in jedem Verhältniss. Siedet bei 49^0,5 C. bei 740 M. M. Druck; spec. Gew. 0,804 bei 17^0. Er oxydirt sich leicht an der Luft und reducirt ammoniak. AgO-Lösung unter Erzeugung eines Silberspiegels.

Mit einer conc. Lösung von 2fach schwefligs. Natron geschüttelt, löst er sich unter Wärmeentwickelung; die Lösung giebt, selbst abgekühlt, keine Krystalle. Mit Kali erhitzt, wird er klebrig, ohne eigentl. zu verharzen. —

Propylalkohol C^3H^8O. Die Umwandlung des Propionaldehyds in Propylalkohol gelingt am besten genau in der Weise, wie Lieben und Rossi den Butyraldehyd in Butylalkohol überführten, mittelst Natriumamalgam in der durch SO^3 sauer erhaltenen Propionaldehydlösung.

Um die Bildung öliger Nebenproducte möglichst zu beschränken, wurden nur kleine Mengen des Aldehyds auf einmal in Arbeit genommen. Dann übersteigt der Verlust an Product nicht $^1/_3$ des aus der Menge des angewandten Aldehyds berechneten Alkohols. Dieser, durch geschmolzenes Kali, darauf durch Destillation über Natrium entwässert, ist eine farblose Flüssigkeit von stark alkohol. Geruch und brennendem Geschmack, die sich in Wasser in jedem Verhältniss löst.

Siedet bei 96 bis 97^0 unter 743 M. M. Druck. Spec. Gew. bei 0^0 = 0,8205. Mit zweifach chroms. Kali und SO^3 oxydirt, liefert der Propylalkohol reine Propionsäure, deren Silbersalz analysirt wurde.

Propylbromür = C^3H^7Br. Mit HBr gesättigter Propylalkohol wurde mit einem gleichen Vol. conc. wässr. HBr gemischt und im zugeschmolzenen Rohr bei 100 bis 105^0 erhitzt. Das reine Propylbromür ist eine farblose Flüssigkeit, im Geruch dem Aethylbromür ähnlich, am Lichte unveränderlich, im Wasser sehr wenig löslich. Siedet bei 71^0 unter 749 M. M. Druck. Spec. Gew. 1,388 bei 0^0 C.

Propyljodür = C^3H^7J wurde erhalten durch gelindes Erhitzen einer Mischung von Propylalkohol, J und rothem P. Farblose Flüssigkeit, dem Aethyljodür ähnl. riechend, unlösl.

in Wasser. Dem Lichte ausgesetzt, färbt es sich allmählig; siedet bei 102° unter 752 M.M. Druck. Spec. Gew. 1,782 bei 0° Cels.

Propylacetat = $C^5H^{10}O^2 = C^3H^7.O.C^2H^3O$ wird durch Erhitzung von Propyljodür mit Silberacetat im zugeschmolzenen Rohr bei 100° leicht erhalten. Eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch; sie siedet bei 102° unter 750 M.M. Dr., zeigt 0,913 spec. Gew. bei 0° und zersetzt sich beim Erhitzen mit conc. Kalilauge im geschlossenen Gefässe bei 100° in Propylalkohol und Kaliacetat.

Propylcyanür wurde erhalten durch Erhitzen von Propylbromür oder -jodür mit Cyankalium und Alkohol im zugeschmolzenen Rohr. Propylcyanür, mit Kali erhitzt, liefert H^3N und buttersaures Kali, dessen Säure mit der Gährungsbuttersäure identisch zu sein scheint, denn es stimmte nicht allein die Analyse ihres Silbersalzes mit der Formel des Silberbutyrats, sondern es gelang auch, nachzuweisen, dass ihr Kalksalz zu einer kryst. Masse gesteht, wenn dessen kaltgesättigte Lösung erhitzt wird, welches Verhalten die Gährungsbuttersäure von der Isobuttersäure unterscheidet. Die Angaben von Siersch sind nach dem Mitgetheilten zu berichtigen. (*Rossi, Laboratorium d. Univ. Turin; Compt. rend. 70, 129; daraus in Ann. d. Chem. u. Pharm. Juli 1871; 159, 79.*). *H. L.*

Ueber den normalen Butylalkohol und seine Abkömmlinge

haben Ad. Lieben und A. Rossi umfassende Untersuchungen angestellt, die sie in den Annalen d. Chem. u. Pharm. Mai 1871. Bd. 158, S. 137—180 veröffentlichten und mit einer geschichtlichen Betrachtung einleiteten. Als Wurtz 1852 im Fuselöl den Butylalkohol entdeckte und 1853 noch die Entdeckung des Propylalkohols von Chancel und die des Caproylalkohols von Faget folgte, da glaubte man zu einer fast vollständigen Kenntniss der wichtigen Klasse der Alkohole $C^nH^{2n+1}OH$ und ihrer Abkömmlinge gelangt zu sein. Indessen musste schon damals auffallen, dass der Siedepunkt des Butylalkohols erheblich tiefer lag (nemlich bei 109° C.) als sich nach seiner Stellung in der Reihe erwarten liess. Seit jener Zeit hat sich unsere Kenntniss der That-

sachen, wie unser theoretischer Gesichtskreis beträchtlich erweitert.

Friedel zeigte (1862), dass Aceton mit nascirendem Wasserstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung des Propylalkohols liefert, dessen Verschiedenheit vom Gährungspropylalkohol er (1863) nachwies, während Kolbe die Constitution dieser Substanz als eines secundären Alkohols interpretirte, als zweifach methylirten Methylalkohol $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}COH$.

Wurtz entdeckte (1862) das mit dem Amylalkohol isomere Amylenhydrat C^5H^{10},H^2O und eröffnete die Aussicht auf eine grosse Anzahl solcher neuer isomerer Alkohole, von denen hier das Butylenhydrat C^4H^8,H^2O von de Luynes genannt werden mag.

Wurtz betrachtete dieselben als eine besondere Klasse von Alkoholen, deren wesentliches Merkmal darin liege, dass sie ebenso wie ihre Aether sich mit Leichtigkeit unter Abgabe von C^nH^{2n} zerlegen.

Kolbe trat dieser Ansicht entgegen und an frühere theoretische Betrachtungen (Annalen d. Chem. u. Pharm. 132, 102; 1864, über die secundären Alkohole: der Methylalkohol ist der typische Alkohol, das Carbinoxydhydrat oder kurzweg das Carbinol = $C^2H^4O^2$ = $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C^2O,HO$; durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Alkoholradical entstehen die primären Alkohole z. B. der normale Propylalkohol (Aethylcarbinol) = $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}C^2O,HO$; durch Substitution von 2 Wasserstoffatomen durch 2 Alkoholradicale entstehen die secundären Alkohole z. B. $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}C^2O,HO$ = Dimethylcarbinol = 2fach methylirter Methylalkohol, folglich die tertiären Alkohole durch Ersetzung aller 3 typischen H-atome durch Alkoholradicale), über die mögliche Existenz von primären, secundären und tertiären Alkoholen anknüpfend, suchte er nachzuweisen, dass das Amylenhydrat ein secundärer Alkohol sei.

Von den Ideen der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ($C = 12$) und der gegenseitigen Bindung der Atome ausgehend, welchen namentlich Kékulé eine so breite Bahn in der Wissenschaft gebrochen hat, musste man nothwendig zur Erkenntniss geführt werden, dass es nur einen Methylalkohol, auch nur einen Aethylalkohol, aber schon zwei isomere Propylalkohole, 4 isomere Butylalkohole u. s. w. geben könne, und gelangte dazu, ihre Constitution theoretisch zu entwickeln. Trotz scheinbarer Uebereinstimmung sind jedoch diese Ideen und das Resultat, zu dem sie führen, nicht gleich mit den von Kolbe gegebenen. Die Zahl der Isomerien, die Kolbe als möglich annimmt, ist beträchtlich grösser, als diejenige, welche man aus den letzteren Vorstellungen, die von der Mehrzahl der Chemiker heute angenommen sind, ableitet, und man darf daher hoffen, dass das Experiment zwischen diesen widersprechenden Ansichten entscheiden wird. Es wird dem Fortschritte der Wissenschaft am förderlichsten sein, vorläufig an der einfachsten Hypothese — wobei man die 4 Werthigkeiten des Kohlenstoffs als gleichartig annimmt und von einem Einflusse der räumlichen Stellung der Atome absieht — festzuhalten und erst dann aufzugeben oder zu erweitern, wenn neue genau studirte Thatsachen ihre Unzulänglichkeit beweisen.

Als einen wichtigen Beitrag zur Lösung dieser Frage dürfen wir die Arbeit von Butlerow über den tertiären Butylalkohol anführen, den er durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Kohlenoxychlorid oder auf Chloracetyl darstellte. Mit Hülfe derselben Methode stellte er, so wie auch Popoff später noch andere tertiäre Alkohole dar.

Adolph Lieben lehrte auf synthetischem Wege (durch Einführung von Aethyl statt Chlor in gechlorten Aether) den secundären Butylalkohol oder äthylirten Aethylalkohol kennen (1867 und 1869) und wies nach, dass dieser Körper mit dem Butylenhydrat von de Luynes identisch sei; es gewann dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass die sogenannten Hydrate von $C^n H^{2n}$ keine besondere Klasse von Alkoholen bildeten. Von den 4 isomeren Butylalkoholen, welche die Theorie vom 4 werthigen Kohlenstoff und von der Atomenverkettung, in ihrer einfachsten Form angewandt, vorhersehen liess, waren nunmehr 3 bekannt und ihre Constitution war experimentell mit der Theorie in Uebereinstimmung gefunden worden. Um so grösseres Interesse knüpfte

sich an die Entdeckung des vierten, welcher der Theorie nach der normale primäre Butylalkohol (das Propylcarbinol nach Kolbe's Nomenclatur sein sollte. Dass der Gährungsbutylalkohol von Wurtz nicht der normale sei, also auch nicht derselben homologen Reihe angehöre wie der Aethylalkohol und der Gährungspropylalkohol, war schon durch die Anomalie seines Siedepunktes wahrscheinlich; es wurde erwiesen durch die von Erlenmeyer (Ann. Ch. Pharm. Supplementband. V, 337) gefundene Thatsache, dass der Gährungsbutylalkohol bei der Oxydation Isobuttersäure liefere. Es ist wahrscheinlich, dass Schöyen (Ann. Ch. Pharm. 130, 233), als er Chlor auf Diaethyl einwirken liess und das erste Substitutionsprodukt C^4H^9Cl in den entsprechenden Alkohol verwandelte, den normalen Butylalkohol in Händen hatte. Er hielt ihn für Gährungsbutylalkohol, beschrieb jedoch seine Eigenschaften nicht, da er nur sehr geringe Mengen und im unreinen Zustande erhalten zu haben scheint und begnügte sich damit, ihn zu oxydiren, wobei er Buttersäure erhielt.

Nun waren ausser den schon erwähnten Methoden, welche den secundären und tertiären Butylalkohol, die Acetonalkohole und die genannten Hydrate der C^nH^{2n} kennen gelehrt hatten, in den letzten Jahren noch andere Methoden angewandt worden, um zur Kenntniss neuer Alkohole zu gelangen.

Pelouze und Cahours, ferner Schorlemmer stellten aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n+2} (des amerik. Petroleum und der Kohlenwasserstoffe der trocknen Destillation) durch Einführung von Cl, dann von OH, statt H einige Alkohole dar und Schorlemmer verlieh dieser Methode, indem er die Alkoholradicale in Anwendung brachte einen synthetischen Charakter.

Linnemann und Siersch bereiteten Methyläthyl und Isopropylalkohol, indem sie die nach Mendius aus den Cyanüren dargestellten Ammine in Alkohole überführten.

Buttlerow und Ossokin untersuchten die Einwirkung von Glykoljodhydrin auf Zinkmethyl und Zinkäthyl.

Linnemann reducirte Essigsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid mittelst Natrium-Amalgams zu Aethylalkohol und zu normalem Propylalkohol.

Mittelst Einwirkung von HJ auf Glycerin wurde von Erlenmeyer Isopropylalkohol und in ähnl. Weise von

Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit und Melampyrin Hexylalkohol erhalten.

Chopman, später Schorlemmer unterwarfen den durch Destillation aus ricinölsaurem Natron erhaltenen Alkohol erneuerten Untersuchungen u. s. w.

Alle diese Arbeiten führten aber nicht zur Kenntniss der normalen Alkohole, mit einziger Ausnahme des normalen Propylalkohols, der auf die angedeutete Weise von Schorlemmer (Zeitschr. f. Chem. 1868, 49) und von Linnemann (Ann. Ch. Pharm. 148, 251) erhalten wurde, während zugleich seine angezweifelte Existenz im Fuselöl durch neue Versuche von Fittig (Zeitschr. f. Chem. 1868, 44) in Gemeinschaft mit König und Scheffer und von Pierre und Puchot (Compt. rend. 66, 302) ausser Zweifel gestellt wurde.

Um nun die normalen Alkohole darzustellen, versuchten Ad. Lieben und A. Rossi, von den jenen entsprechenden fetten Säuren auszugehen und sie zu Alkoholen zu reduciren.

Schon 1851 hat Williamson gelegentl. der Entdeckung der gemischten Acetone die Vermuthung ausgesprochen, dass sich die Aldehyde wie die Acetone darstellen lassen dürften, indem man ein ameisensaures Salz, gemengt mit dem Salze einer fetten Säure, der Destillation unterwerfe. Im Jahre 1856 stellten unabhängig von einander Piria aus der aromatischen Reihe und Ritter unter Limprichts Leitung aus der Reihe der fetten Säuren auf diese Weise Aldehyde dar.

Wurtz und Friedel zeigten 1862, dass sich die Aldehyde durch nascirenden Wasserstoff in Alkohole verwandeln lassen.

Diese beiden Reactionen combinirend, musste man von den Säuren zu den Alkoholen mit gleichem Kohlenstoffgehalt gelangen, und damit war eine alte, lang angestrebte Aufgabe in der Wissenschaft gelöst.

Wurtz hat diese Methode benutzt, um Valeriansäure in Valeral und diesen in Amylalkohol überzuführen und A. Rossi hat (Ann. Chem. Pharm. 1865; 133, 176) um die chem. Natur der aus Cyanamyl bereiteten Capronsäure festzustellen, dieselbe in Capronaldehyd und Capronalkohol verwandelt.

Merkwürdigerweise jedoch wurde der offen daliegende Weg zur Synthese der Alkohole bis 1867 sonst nicht betreten.

Die Gewinnung des Propionaldehyds aus Propionsäure durch Ritter's Versuche war nicht sicher festgestellt und Limpricht schliesst seine Abhandlung mit der Bemerkung, dass diese Methode zur Darstellung der Aldehyde wegen der gleichzeitig auftretenden brenzlichen Producte wohl selten vortheilhaft sein dürfte.

Ja Siersch's Versuche (1867) schienen die praktische Anwendbarkeit der Methode vollends zu widerlegen; Lieben und Rossi waren anderer Meinung und haben durch Anwendung derselben die nachfolgenden glücklichen Resultate erhalten.

Darstellung des Butyraldehyds.

Um den normalen Butyraldehyd, der zur Gewinnung des entsprechenden Alkohols dienen sollte, zu erlangen, musste ein Gemenge von ameisensaurem und buttersaurem Kalk der Destillation unterworfen werden; dazu war reiner buttersaurer Kalk nöthig. Die Buttersäure, die L. und R. selbst durch Gährung bereitet hatten und diejenige, die als reine Buttersäure bezogen wird, ergaben sich als unreine Producte. Durch fractionirte Destillation kann man sie annähernd, doch nicht vollständig von den niedriger und höher siedenden Säuren, die sie stets begleiten, befreien. Man thut am besten, die Fraction 155 bis 165°, oder bei noch sorgfältigerer Arbeit die von 159 bis 164° C. in Wasser zu lösen, von dem unlöslichen Oel (Säuren mit höherem Cgehalt) zu trennen, dann durch Sättigen mit Kalkmilch in das Kalksalz zu verwandeln. Beim Abdampfen der Lösung scheidet sich der buttersaure Kalk, der in heissem Wasser minder löslich ist, als im kalten und ausserdem die Eigenschaft hat, vom Wasser wenig benetzt zu werden, wie Schaum an der Oberfläche ab und kann abgeschöpft werden. Man fährt mit dem Concentriren und Abschöpfen, je nach dem Grade der Reinheit der Buttersäure mehr oder minder lange fort; die letzten Mutterlaugen geben in der Regel kein reines Product mehr. Auch wenn es sich um Darstellung reiner Buttersäure handelt, dürfte es zweckmässig sein, dieselbe aus dem also gereinigten Kalksalze abzuscheiden. Der Siedepunkt einer so gereinigten Gährungsbuttersäure, wurde in übereinstimmenden Beobachtungen, wo einmal die ganze Thermometercolonne im

Dampfe war, ein andermal die Correction nach Kopp, die für den herausragenden Quecksilberfaden 3° betrug, bei 163°,2 Cels. unter dem auf 0° reducirten Druck von 748,7 M.M. gefunden. (Diese Angabe ist für Verschiebung der Fundamentalpunkte und Calibration des Thermometers corrigirt.)

Der lufttrockne, sehr annähernd reine buttersaure Kalk wurde mit dem gleichen Gewicht ameisens. Kalk im Mörser inniggemengt, das Gemenge bei 100° getrocknet, darauf in kleinen Portionen zu 10 Gram. aus Glasretörtchen, die von unten und von den Seiten mit glühenden Kohlen erhitzt wurden, der trocknen Destillation unterworfen. Dabei entwickelten sich Gase und Dämpfe, die mittelst Kühlers und eines durch Kältemischung gekühlten Recipienten verdichtet wurden; die Masse schmilzt, doch nicht vollständig und zuletzt, d. h. nach etwa 20 Minuten langem Erhitzen bleibt kohlens. Kalk als zusammengebackenes, weisses Pulver in der Retorte zurück. L. u. R. haben für jede Darstellung von Butylalkohol stets mehre 100 Grm., im Ganzen im Laufe dieser und der folgenden Untersuchung einige Kilogramme butters. Kalk in dieser Weise verarbeitet.

Das condensirte Product ist eine bräunliche Flüssigkeit von erstickendem aldehydartigen, doch zugleich etwas empyreumatischen Geruch. Der fractionirten Destillation unterworfen, stieg der Siedepunkt von 50 bis 200° C. Was nach wiederholten Destillationen bei 70 bis 80° übergeht, ist annähernd reiner Butyraldehyd. Seine Menge beträgt etwa die Hälfte des Rohproducts; die andere Hälfte besteht aus Aldehyden, besonders den niedriger siedenden, zum grösseren Theile aber aus über 130° siedenden Substanzen, die keine Aldehyde sind und vorläufig nicht näher untersucht wurden. Je reiner der angewandte buttersaure Kalk, um so geringer die Menge der den Butyraldehyd begleitenden Producte. Nur Formaldehyd ist stets, wenn auch nur in kleiner Menge vorhanden. Die Angabe Michaelson's, dass bei trockner Destillation eines Gemenges von ameisens. und butters. Kalk neben Butyraldehyd auch Propionaldehyd erhalten werde, erklären L. und R. daraus, dass Michaelson eine mit Propionsäure verunreinigte Buttersäure benutzt habe.

Der normale Butyraldehyd besitzt den charakteristischen, durchdringenden, etwas zum Husten reizenden Aldehydgeruch, reducirt Silberoxyd und erfordert 27 Theile Wasser zur Lösung. Er siedet bei circa 75° C. L. und R. haben auf die Reindarstellung desselben keine besondere Sorgfalt

verwendet, da ihre Bemühungen auf Gewinnung des Butylalkohols gerichtet waren. Sie finden es zweckmässiger, die Reinigung und scharfe Trennung erst nach der Umwandlung des Aldehyds in Alkohol vorzunehmen. Die schärfste Trennung von allen Nebenproducten wird erzielt, wenn man den aus Aldehyd bereiteten Alkohol in Jodid oder Bromid verwandelt und, von dem reinen Jodid ausgehend, dann die verschiedenen Butylpräparate darstellt. Die Anwendung des zweifachschwefligs. Alkalis zur Reinigung des Butylaldehyds haben L. und R. vermieden, weil hierbei eine Zersetzung desselben zu befürchten ist.

Butylalkohol. Zur Umwandlung des Butyraldehyds in Butylalkohol wird ders. in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, indem man dafür sorgt, dass die Flüssigkeit niemals alkalische Reaction annehme. Wenn man die Trennung des Butyraldehyds durch fractionirte Destillation nicht weit getrieben hat, so ist es zweckmässig, ausser der zwischen 70 und 80^0 destillirenden Fraction des Rohaldehyds, die fast ganz aus Butyraldehyd besteht, auch die angrenzend höher und niedriger siedenden Fractionen der gleichen Behandlung zu unterwerfen, da man noch erhebliche Mengen Butylalkohol aus ihnen gewinnen kann. Da das Arbeiten mit kleinen Mengen vortheilhaft schien, so haben L. und R. je 10 Grm. Butyraldehyd mit 250 Grm. Wasser versetzt und successive in Portionen von 100 Grm. 700 Grm. einprocentiges Natriumamalgam (die Theorie fordert 6,4 Grm. Natrium) eingetragen; zugleich mit jeder Portion Natriumamalgam wurde eine äquivalente Menge SO^3 verd. zugesetzt. Die Reaction der Flüssigkeit war stets sauer. Nach beendigter Einwirkung wurde abdestillirt, um das NaO,SO^3 zu beseitigen und das Destillat wieder wie oben portionenweise mit 300 bis 400 Grm. Na-Amalgam und der äquiv. Menge SO^3 behandelt. Dann wurde wieder abdestillirt und die Producte verschiedener Operationen vereinigt, um gemeinsam verarbeitet zu werden. Zunächst wird ein in Wasser unlösliches Oel, das in der beschriebenen Operation immer entsteht, mittelst Filtration durch ein feuchtes Filter entfernt und dann durch eine Reihe von Destillationen aus der klaren wässrigen Lösung der Butylalkohol, der vorzugsweise in der ersten Destillationsfraction enthalten ist, abgeschieden. (Das erwähnte unlösl. Oel bildet sich nur in kleiner Menge und kommt gegen 180^0 C. ins Sieden.)

Der Butylalkohol (dessen vollständige Abscheidung aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von kohlens. Kali

zu den successive erhaltenen ersten Destillatsfractionen erleichtert wird) ist eine wasserhelle und mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. 100 Grm. Butyraldehyd gaben in verschiedenen Bereitungen 80 bis 90 Grm. rohen feuchten Butylalkohol.

Derselbe wurde durch geschmolzenes KO, CO^2 so viel als möglich entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Bei weitem das meiste geht zwischen 110 und 120° über und es gelingt leicht, aus der zwischen 113 und 117 destill. Fraction reinen Butylalkohol zu isoliren. Schwierig ist es nur, ihm die letzten Antheile Wasser zu entziehen.

Durch Digestion mit Kalk oder Baryt, dann durch wiederholte Destillation über Natrium, wird dies am besten erreicht. Die Zusammensetzung eines so bereiteten Products wurde durch mehre gutstimmende Elementaranalysen festgestellt und führte zu der Formel $C^4H^{10}O$. Die Dampfdichte = 2,65 (gefunden), 2,56 (berechnet).

Der normale Butylalkohol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die einen dem des Gährungsbutylalkohols ähnlichen, doch etwas schwächeren und geistigeren Geruch besitzt. Er ist mit Wasser nicht mischbar und erfordert, ähnlich wie der normale Butyraldehyd, einen erheblichen Ueberschuss von Wasser, um sich darin zu lösen. Dagegen löst er sich in concentrirter wässriger Salzsäure und Bromwasserstoffsäure. Den Siedepunkt fanden L. u. R. in wiederholten übereinstimmenden Beobachtungen bei 116° C. unter dem auf 0° reducirten Druck v. 740 M.M.

Dabei betrug die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden nach Kopp 1°,1 Cels. Für das spec. Gew. des normalen Butylalkohols, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, wurden gefunden

Temperatur	0°	20°	40°	99°,1 *)
Spec. Gewicht	0,8242	0,8108	0,7998	0,7734

Diese Resultate wurden noch durch Bestimmungen controlirt, die mit einem Producte vorgenommen wurden, dessen Reinheit noch grössere Garantieen bot. Der in obiger Weise dargestellte rohe Butylalkohol wurde nemlich in Jodür verwandelt, aus dem reinen analysirten Jodür Butylacetat bereitet, und aus dem reinen analysirten Acetat durch Verseifung mit conc. Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren wieder Butylalkohol gewonnen. Dieser war, nachdem er durch

*) Die Bestimmung wurde im Dampf von siedendem Wasser ausgeführt bei auf 0° reducirtem Barometerstand 736,4 M.M.

Behandlung mit geschmolzenem kohlens. Kali, dann durch successive Destillation über Kalk und kleine Mengen von Natrium von Wasser befreit worden war, vollkommen rein. 0,3253 Grm. desselb. gaben 0,772 CO^2 und 0,3992 H^2O.

In 100 Theilen

	gefunden	berechnet
C	64,72	64,86
H	13,63	13,51
O	--	21,63
		100,00.

Für das spec. Gewicht eben dieses Butylalkohols, bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen, wurde gefunden:

Temperatur	0°	20°	40°	98°,7*)	98°,9*)
Spec. Gewicht	0,8239	0,8105	0,7994	0,7738	0,7735.

Natrium wirkt auf den normalen Butylalkohol wie auf alle anderen Alkohole unter Entwickelung von H und Bildung glänzender Krystallnadeln von Natriumbutylat ein, das, im Oelbade bei 240° C. erhitzt, die Formel $NaOC^4H^9$ besitzt. Wird die wässrige Lösung des normalen Butylalkohols mit Jod und Kali versetzt, so liefert sie Jodoform.

Die Oxydation des normalen Butylalkohols mittelst Kaliumbichromats und Schwefelsäure lieferte Butyraldehyd und Buttersäure, deren Silbersalz 55,76 bis 55,77 Proc. Ag lieferte. Die Rechnung verlangt 55,38 % Ag. Um zu beweisen, dass diese Säure Gährungsbuttersäure und nicht Isobuttersäure sei, wurde dieselbe in das Kalksalz übergeführt. Die bei gewöhnl. Temperatur gesättigte Lösung desselb. erstarrte zu einem Krystallbrei, als sie auf 80° erhitzt wurde; ein Verhalten, das für die Gährungsbuttersäure charakteristisch ist.

Butylchlorür C^4H^9Cl, durch Einwirkung von HCl auf Butylalkohol, bei 70 bis 100° C. in verschlossener Glasröhre erzeugt, ist eine wasserhelle, in Wasser nicht lösl. Flüssigkeit, die unter dem auf 0° reducirten Druck von 741,3 M. M. bei 77°,6 siedet und deren spec. Gew., bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, 0,9074 bei 0°, und 0,8874 bei 20° gefunden wurde.

Butylbromür = C^4H^9Br, in ähnl. Weise wie das Chlorür, nur mit HBr erhalten, spec. Gew. bezogen auf

*) Bei den beiden letzten Bestimmungen befand sich das Densimeter im Dampfe von siedendem Wasser bei dem auf 0° reducirten Barometerstande 725 und 729,6 M.M.

Wasser von gleicher Temperatur (wie bei allen folgenden) 1,305 bei 0°, 1,2792 bei 20°, 1,2571 bei 40°.

Siedet bei 100°,4 unter dem auf 0° reducirten Barometerstand v. 744 M.M. (Correction für d. Quecksilberfaden 0,15° wie bei dem Chlorür.)

Butyljodür = C^4H^9J. Aus dem Alkohol entweder durch HJ, oder durch Behandl. mit J und amorphem P in der für Jodäthyl bekannten Weise dargestellt. Spec. Gew. 1,643 bei 0°, 1,6136 bei 20°, 1,5894 bei 40°. (Die Angaben d. spec. Gew. in dieser Abhandl. sind nicht auf den leeren Raum reducirt.)

Butyläthyläther und Butylen.

Bei Einwirkung von Natriumalkoholat und weingeistiger Kalilösung auf normales Butylbromür und Butyljodür entsteht stets etwas Butylen, allerdings nur als Nebenproduct. Ebenso geben Silbersalze bei ihrer Einwirkung auf normales Jodbutyl Spuren von Butylen. Es findet also bezüglich der Abspaltung von Butylen zwischen den 4 isomeren Butylalkoholen nur ein Gradunterschied statt und der normale Alkohol erweist sich als der stabilste. Während Butlerow aus Gährungsbutyljodür durch Einwirkung von alkohol. Kalilösung 80 bis 90 Proc. der theoret. Menge Butylen erhielt, haben L. und R. aus dem normalen Butyljodür bei Behandlung mit alkoh. Kalilösung nur $^1/_3$ des angewandten Jodbutyls als Butylen und $^2/_3$ als Butyläthyläther erhalten.

Auch das normalste aller normalen Jodüre, das Jodäthyl liefert nach L. und R. bei Behandlung mit alkoh. Kali eine kleine Menge Aethylengas.

Das Butylen C^4H^8, welches durch Einwirkung von alkoh. Kali oder von Natriumäthylat auf normales Jodbutyl erhalten wird, verbindet sich leicht mit HJ; das so erhaltene Jodhydrat (secundäres Jodbutyl) ging bei 115 bis 120° über. Es wirkte bei gewöhnl. Temperatur energisch unter Wärmeentwickelung auf Silberacetat, das mit Eisessig befeuchtet war, ein und entwickelte dabei Butylengas, das mit leuchtender Flamme verbrannte. Auch Saytzeff hat (1870) gefunden, dass das aus normalem Jodbutyl bereitete Butylen sich mit HJ zu secundärem Jodbutyl verbindet.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Natriumalkoholat oder alkohol. Kali auf Brom- und Jodbutyl ist Butyläthyläther = $C^4H^9O.C^2H^5$; siedet bei 91°,7 (dabei der Queck-

silberfaden ganz im Dampfe) bei dem auf 0° reduc. Barometerstand v. 742,7 M. M.

Spec. Gew. bei 0° 0,7694; bei 20° 0,7522; bei 40° 0,7367.

Butylacetat = $C^4H^9.C^2H^3O^2$ wird erhalten durch Einwirkung von essigs. Silberoxyd auf Butyljodür oder Butylbromür unter Mithülfe von etwas kryst. Essigsäure und Erhitzung in verschlossener Röhre (was auch nicht nöthig ist) auf 108 bis 130° C.

Es besitzt einen sehr angenehmen Fruchtgeruch, siedet bei 125°,1 unter dem auf 0° reduc. Druck von 740 M.M. Spec. Gew. 0,9000 bei 0°, 0,8817 bei 20° und 0,8659 bei 40°.

Butylbutyrat = $C^4H^9.C^4H^7O^2$. Jodbutyl wurde auf butters. Silberoxyd, das mit Buttersäure angefeuchtet war, in einem Kölbchen einwirken gelassen. Beim Umschütteln stellte sich die Reaction schon bei gewöhnl. Temperatur ein, unter Wärmeentwickelung.

Das Kölbchen wurde dann noch am Rückflusskühler, der andrerseits mittelst Quecksilber abgesperrt war, mehre Stunden hindurch erhitzt. Dann wurde abdestillirt, das Destillat mit Kali neutralisirt, das angenehm riechende Butylbutyrat gewaschen, mit CaCl entwässert und durch fractionirte Destillation leicht rein erhalten. Die Ausbeute war sehr befriedigend.

Es siedet bei dem auf 0° reducirten Barometerstand 735,7 M. M. bei 165°,5 (correct. f. d. Quecksilberfaden 1°,2).

Spec. Gew. bei 0° = 0,8885; bei 20° = 0,8717; bei 40° = 0,8579.

Butylcyanür = $C^4H^9.CN$. Zu seiner Darstellung eignen sich Chlor-, Brom- und Jodbutyl in gleicher Weise; sie werden mit mehr als der äquivalenten Menge reinem Cyankalium und Weingeist von 85 Proc. in Glasröhren eingeschmolzen und 2 Tage lang auf 110° erhitzt. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird der fractionirten Destillation unterworfen und aus den zuletzt übergehenden Fractionen durch CaCllösung das Butylcyanür abgeschieden, damit gewaschen und durch CaCl entwässert. Das getrocknete Butylcyanür besass (wohl von einem Rückhalt eines isomeren Körpers) einen sehr widrigen Geruch, ging bei der ersten Destillation zwischen 136 und 141° über. Rein siedet es bei 140°,4 bei 739°,3 M. M. B. . Spec. Gew. bei 0° = 0,8614.

Butylammin.

Zu seiner Darstellung wurde Chlorbutyl mit einem Ueberschusse von festem cyansauren Kali und mit Weingeist von 85 Proc. in Röhren eingeschmolzen und durch 2 Tage auf 100 bis 110⁰ erhitzt. Die Flüssigkeit wurde dann mit festem Kali versetzt und durch 2 Tage am Rückflusskühler, der andrerseits durch Hg gesperrt war, gekocht. Dann wurde bis zur Trockne destillirt, auf den Rückstand etwas Wasser gegossen, wieder abdestillirt und die beiden Destillate in HCl haltigem Wasser aufgefangen.

Die schwach saure Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen. Es hinterblieb ungelöstes H^4NCl, während das Chlorür der org. Base sich löste und durch Abdampfen als sehr hygroskop. Masse erhalten wurde. Dieselbe wurde warm rasch mit Kalk gemengt, das Gemenge in ein kurzes Verbrennungsrohr gefüllt, in dessen vordersten Theil Stücke von wasserfreiem Baryumoxyd gebracht und nun erhitzt; es destillirte die freie Basis ab und wurde in einem durch Kältemischung gekühlten Recipienten aufgefangen.

Auch bei Bereitung der normalen Valeriansäure wurde Butylamin als Nebenproduct erhalten. Die alkoholische Flüssigkeit, welche durch Erhitzen von Chlor-, Brom- oder Jodbutyl mit Cyankalium (worin eine gewisse Menge cyansaurem Kali enthalten war) resultirte, wurde mit festem Aetzkali gekocht. Beim Abdestilliren blieb valerians. Kali im Rückstande und der abdestillirte, übelriechende, ammoniakalische Alkohol wurde immer zu neuen Operationen verwendet. Dieser Alkohol enthielt Butylamin in Lösung und letzteres häufte sich bei der successiven Darstellung beträchtl. Mengen von Valeriansäure darin an. Durch Ansäuern mit HCl und Destillation jenes Alkohols wurde ein Rückstand erhalten, der Salmiak neben Butylamminhydrochlorat enthielt, die mittelst starken Weingeists getrennt wurden. Die freie Basis wurde dann wie oben aus dem sehr zerfliesslichen Chlorür dargestellt.

Die Untersuchung zeigte, dass sowohl dieses, als das direct mittelst cyans. Kalis dargestellte Product ein Gemenge der primären, secundären und tertiären Basis war. Die Flüssigkeit kam bei 76⁰ ins Sieden und ihr Siedepunkt erhob sich bis 208⁰. Durch wiederholte fractionirte Destillation gelang es, das Butylammin abzuscheiden; die Trennung des Di- und Tributylammins liess sich auf diesem Wege nur unvollkommen erreichen.

Das Butylammin = $C^4H^9.H^2N$, die flüchtigste der 3 Basen, ist eine wasserhelle, sehr hygroskopische Flüssigkeit, welche deswegen an der Luft raucht und deren Dämpfe auf der Haut das Gefühl von Wärme erregen; sie riecht stark ammoniakalisch, greift die Korke der Gefässe an, auch die Kautschukpfropfen u. mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Seine Lösung fällt Pb-, Al-, Mg-, Cu- und Ag-Salze. Die mit Cu- und Ag-Salzen erhaltenen Niederschläge lösen sich im Ueberschusse der Base wieder auf. Siedet bei 75°,5 bei 740 M. M. Druck. Spec. Gew. 0,7553 bei 0°; 0,7333 bei 26°.

Das Butylamminchloroplatinat = $[C^4H^9.H^3N.Cl]^2$, $PtCl^4$ löst sich in kaltem Wasser wenig, ist aber in warmem Wasser ziemlich löslich und auch im Alkohol. Es schiesst in goldgelben Krystallblättern an und lieferte 35,21 Proc. Platin (gef.), berechnet 35,35% Pt.

Das Dibutylammin siedet bei etwa 158 bis 160°, es giebt mit HCl und $PtCl^4$ lange gelbe Nadeln = $[(C^4H^9)^2H^2N.Cl]^2,PtCl^4$ = Dibutylamminchloroplatinat, die in warmem Wasser schmelzen, bevor sie sich lösen und in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. Darin 29,44 Proc. Pt berechnet; gef. 29,35 Proc.

Das Tributylammin siedet bei etwa 208°C., ist nicht mehr mit Wasser mischbar, löst sich aber in HCl und wird daraus durch Kali als Oel gefällt. Das Platindoppelsalz ist = $[(C^4H^9)^3HN.Cl]^2,PtCl^4$, enthält 25,19 Proc. Pt (gefunden); berechnet 25,23% Pt. Es bildet zu Gruppen vereinigte Nadeln, gegen Lösungsmittel wie das vorige sich verhaltend. Das Aussehen der 3 Chloroplatinate ist ziemlich verschieden.

Constitution des normalen Butylalkohols und allgemeine Bemerkungen. Die vorstehenden Untersuchungen lassen keinen Zweifel darüber, dass der hier beschriebene Butylalkohol von den drei bis dahin bekannten isomeren Alkoholen verschieden ist. Von dem Gährungsbutylalkohol, der ihm in allen seinen Eigenschaften noch am Nächsten steht, unterscheidet er sich in bestimmter Weise durch seinen höheren Siedepunkt und durch die höheren Siedepunkte aller seiner Abkömmlinge. Seine Haloïdäther sind stabiler, spalten sich minder leicht unter Abgabe von C^4H^8 als die von den 3 isomeren Alkoholen abgeleiteten. Auch mit Rücksicht auf seine Gewinnung aus Gährungsbuttersäure wird man geneigt sein, in ihm den gesuchten normalen Butylalkohol zu erkennen, dem die Formel

$$CH^3\smile CH^2\smile CH^2\smile CH^2.OH = C\begin{cases} CH^2.CH^2.CH^3 \\ H \\ H \\ OH \end{cases}$$

zukommt. Bestätigt wird dies durch die Oxydation, wobei Butyraldehyd und Gährungsbuttersäure erhalten werden.

Rossi hat mit Anwendung derselben Methode den normalen Propylalkohol (aus Propionsäure, die aus Cyanäthyl bereitet worden war) dragestellt (Compt. rend. 70, 129) und zugleich gezeigt, dass aus normalem Propylcyanür Gährungsbuttersäure erhalten wird. Damit ist die Constitution der letzteren definitiv festgestellt. Lieben und Rossi schliessen ihre Abhandlung mit folgenden allgemeinen Bemerkungen: „Wir sind nun in den Stand gesetzt, mit abwechselnder Anwendung von 2 Methoden, nemlich der hier beschriebenen Umwandlung der Säure in den entsprechenden Alkohol, die sich als allgemeine Methode bewährt hat und andrerseits der bekannten Umwandlung des Alkohols in Cyanür und in die nächst höhere Säure, die ganze Reihe der normalen Alkohole und Säuren, von den Elementen ausgehend, aufzubauen. Man kann die Ameisensäure, sei es aus Kohlenoxyd, sei es aus Kohlensäure, also aus den Elementen darstellen. Wir haben gezeigt, dass mit Anwendung derselben Methode, die hier beschrieben ist, aus Ameisensäure, Formaldehyd und Methylalkohol erhalten werden. Aus Methylalkohol lässt sich (mittelst Cyanmethyl) Essigsäure, daraus Aldehyd und Aethylalkohol gewinnen. Der Aethylalkohol liefert Propionsäure, diese den normalen Propylalkohol, aus welchem Gährungsbuttersäure erhalten wird. Aus dieser haben wir den normalen Butylalkohol bereitet und dieser hat uns die normale Valeriansäure (Compt. rend. 71, 369), weiterhin den normalen Amylalkohol und endlich die normale Capronsäure geliefert. Nichts steht im Wege um noch weiter vorzudringen.

Wenn man die Siedepunkte der nunmehr bekannten 4 isomeren Butylalkohole mit einander vergleicht, so ergiebt sich, dass der tertiäre den niedrigsten, der normale den höchsten Siedepunkt hat und dass in dieser Richtung aufsteigend die Differenzen abnehmen.

Normaler Butylalkohol.	Gährungs-butylalkohol.	Secundärer Butylalkohol.	Tertiärer Butylalkoh.
$C\begin{cases} CH^2.CH^2.CH^3 \\ H \\ H \\ OH \end{cases}$	$C\begin{cases} CH(CH^3)^2 \\ H \\ H \\ OH \end{cases}$	$C\begin{cases} CH^2.CH^3 \\ CH^3 \\ H \\ OH \end{cases}$	$C\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ OH \end{cases}$
siedet bei 116°	109°	99°	82° Cels.

Differenz 7° 10° 17°

Aehnliche Unterschiede in dems. Sinne beobachtet man bei Vergleichung der Siedepunkte der entsprechenden Abkömmlinge. Die normale Buttersäure hat einen höheren Siedepunkt, als die Isobuttersäure, unsere normale Valeriansäure einen höheren, als die bisher bekannte Säure.

Nur eine einzige Ausnahme verdient Erwähnung.

In derselben Weise, wie die primären Alkohole bei der Oxydation Aldehyde liefern, geben die secundären Alkohole Acetone und man könnte danach erwarten, dass die Acetone bei niedrigerer Temperatur sieden, als die isomeren Aldehyde. Es findet jedoch das Gegentheil statt. Das gewöhnliche Aceton, das durch Oxydation aus dem secundären Propylalkohol erhalten wird, siedet bei 56°, der normale Propionaldehyd jedenfalls unter 50°. Das Methyläthylketon, das aus dem secundären Butylalkohol bei der Oxydation entsteht, siedet bei circa 80°, während der normale Butyraldehyd bei etwa 75° siedet. Es macht sich hier geltend, dass die Ketone, trotz dem sie durch ganz ähnl. Processe, wie die Aldehyde aus analogen Körpern erhalten werden und trotz ihrer weitgehenden Analogie mit diesen, gleichwohl eine andere Körperklasse bilden und mit den Aldehyden nicht mehr in der Weise vergleichbar sind, wie es die isomeren Alkohole oder deren Aether unter einander sind.

Für die Definition der normalen Alkohole geben die vorstehenden und weitere Untersuchungen (über den normalen Amylalkohol) folgende Merkmale an die Hand:

Vom theoretischen Standpunkte und mit Rücksicht auf die Verbindungsweise der Atome betrachtet, sind die normalen Alkohole (und natürlich entsprechend die Aether, Aldehyde, Säuren u. s. w.) durch eine derartige Constitution charakterisirt, dass in ihnen die für alle primären Alkohole charakteristische Gruppe $CH^2.OH$ mit einer Kette von Kohlenstoffatomen verbunden ist, deren letztes mit H^3, alle zwischenliegenden je mit H^2 in Verbindung stehen, also

$$CH^3.CH^2 \ldots\ldots CH^2.CH^2.OH.$$

Von allen Hypothesen absehend und bloss gestützt auf Eigenschaften und Reactionen, lassen sich die normalen Alkohole als diejenigen definiren, welche unter allen isomeren Alkoholen

1) die höchsten Siedepunkte haben und wohl auch die stabilsten sind,

2) deren einfache und zusammengesetzte Aether, so wie Ammine die relativ höchsten Siedepunkte haben und deren Haloïdverbindungen sich am wenigsten leicht unter Abspaltung von $C^n H^{2n}$ zerlegen;

3) die bei der Oxydation Säuren geben, welche eben so viele Kohlenstoff-Atome enthalten und sich vor eventuellen isomeren Säuren durch höheren Siedepunkt und, wie es scheint, auch durch grössere Widerstandsfähigkeit bei der Oxydation auszeichnen."

Schliesslich erwähnen L. und R., dass bald nach ihrer ersten Veröffentlichung über den normalen Butylalkohol A. Saytzeff (Zeitschr. f. Ch. 1870, VI, 107) denselben Körper durch Behandlung eines Gemenges von Chlorbutyryl und Buttersäure mit Natriumamalgam erhalten hat. Auch Linnemann (Ann. Ch. Pharm. 152, 127) giebt an, denselben Alkohol aus Buttersäureanhydrid mit Natriumamalgam erhalten zu haben. *H. Ludwig.*

Ueber Buttersäure verschiedenen Ursprungs

hat C. Grünzweig aus Erlenmeyers Laboratorium in München, März 1871, vorläufige Mittheilungen veröffentlicht.

Bis jetzt ist nur mit Sicherheit ermittelt, dass die Säure, welche bei der Gährung der milchsauren Salze entsteht, Normalbuttersäure und dass diejenige, welche durch Oxydation des Gährungsbutylalkohols erzeugt wird, Isobuttersäure ist. Auch die Buttersäure aus Kuhbutter ist nach Grünzweig Normalsäure.

Die Buttersäure in der Frucht von Ceratonia Siliqua L. (dem Johannisbrod) von Redtenbacher aufgefunden, ist nach Grünzweig Isobuttersäure (sie wird begleitet von Ameisensäure und nach Grünzweig auch von Essigsäure und wenig Capronsäure und Benzoësäure.)

In dem Destillate der Tamarinden, in welchem Gorup-Besanez die Gegenwart von Buttersäure vermuthete, konnte Grünzweig nur Essigsäure auffinden.

Die von Blyth zuerst aus Coniin durch Oxydation erhaltene Buttersäure ist nach Grünzweig Normalbuttersäure. (*Ann. Ch. u. Pharm., April 1871; 158, 117.*).

H. L.

Die Synthese des Coniins

ist Hugo Schiff gelungen. Er versuchte zunächst die Darstellung desselben durch Einwirkung von Ammoniak auf condensirten Buttersäurealdehyd, da mehre Forscher bei der Oxydation des natürl. Coniins das Auftreten von Buttersäure beobachtet hatten. Normaler Butyraldehyd, durch Erhitzen von buttersaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk erhalten, geht beim Erwärmen mit starker Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 70° bis 90° in condensirte Producte über. Die dicke grünbraune Flüssigkeit zeigte keinen constanten Siedepunkt; ein Theil war überhaupt nicht ohne weitere Zersetzung destillirbar. Die unterhalb 250° übergegangenen Antheile wurden im geschlossenen Rohre mit weingeistigem Ammoniak auf 100° zuletzt kurze Zeit auf 140 bis 150° erhitzt. Es bildeten sich hierbei jedoch meist Producte von weitergehender Condensation, welche bei der Destillation Wasser und H^3N verloren. Die übergehenden dicken Oele hatten einen an Coniin erinnernden Geruch, waren aber nur zum Theil in HCl löslich und gaben harzige Chloroplatinate, welche nicht zum gewünschten Ziele gelangen liessen.

In einer anderen Versuchsreihe liess man Butyraldehyd während der Monate Juli und August bei einer mittleren Temperatur von etwa 30° C. mit weingeistigem Ammoniak in Berührung und erhitzte zuletzt nur einen Tag lang auf 100°. Die gelbe Flüssigkeit wurde in 2 gleiche Theile getheilt, deren einer mit einem kleinen Ueberschuss an HCl versetzt wurde. Es sollte hierdurch der etwaigen condensirenden Einwirkung des H^3N während des Eindampfens vorgebeugt und zugleich ein Theil des H^3N als H^3N,HCl abgeschieden werden.

Von diesem Antheile wurde der Weingeist nebst dem unverändert gebliebenen Aldehyde abdestillirt und in die so gewonnene Flüssigkeit aus dem nicht angesäuerten Antheile der Butyraldehyd, das H^3N und der Weingeist eindestillirt.

Der trockene Rückstand des angesäuerten Antheils war eine braungelbe, wohl durch Anwesenheit von viel Salmiak krystallinische Masse. Sie wurde mit ziemlich conc. Natronlauge auf dem Wasserbade schwach erwärmt bis kein H^3N mehr entwich. Nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser löste man in absolutem Weingeist, entfernte gelöstes Alkali durch Einleiten von CO^2, verdunstete auf ein kleines Volum, löste in HCl und filtrirte von einer kleinen Menge unlösl. harziger Substanz ab.

Der Rückstand des nicht angesäuerten Antheils wurde zur Entfernung des H^3N auf dem Wasserbade erwärmt und dann in HCl zu einer möglichst neutralen Flüssigkeit gelöst.

Bei der Behandlung mit $PtCl^4$ zeigte es sich, dass dieser Antheil sich genau so verhielt, wie der vorher angesäuerte. Es hatte also bei dem Eindunsten der ammoniakal. Flüssigkeit keine weitere Condensation stattgefunden und die weitläufigere Behandlung der anderen Portion wäre durchaus nicht nöthig gewesen. Es zeigte sich nur der eine Unterschied, dass der nicht angesäuerte Antheil eine kleine Menge buttersauren Ammoniaks enthielt. Bei der fractionirten Fällung mit $PtCl^2$ erhielt man zunächst graugelbe flockigkrystall. Niederschläge von 21,4 bis 21,5 Proc. Platingehalt, deren C- und H-Bestimmung zu der Formel $2(C^{16}H^{29}NO), H^2PtCl^6$ führte. Die in diesem Salze enthaltene Base entspricht einer Condensation von 4 Moleculen Butyraldehyd:

$4C^4H^8O + H^3N = C^{16}H^{29}NO$ (Tetrabutyraldin) $+ 3H^2O$.

Das Tetrabutyraldin bildet unter den angegebenen Verhältnissen den Haupttheil der Producte der Einwirkung des H^3N auf Butyraldehyd. Weder die Base noch ihr Chlorhydrat krystallisirten. Die Base verliert bei höherer Temperatur Wasser und verwandelt sich in sauerstofffreie basische Verbindungen, die bis jetzt nicht näher untersucht worden sind.

Wurde nun die Mutterlauge dieses Chloroplatinats unter Zusatz weiterer Mengen von Platinchlorid bei 60 bis 70° allmählig im Wasserbade concentrirt, so erhielt man zunächst Zwischenproducte mit 24,1 und 27 Proc. Pt-Gehalt, dann andere Chloroplatinate mit 27,9, 28,5, 28,6 bis 29,5 Proc. Pt. Löste man dieselben in Weingeist, so blieb etwas Platinsal-

moniak ungelöst und Wasser fällte nun deutlich krystallin. gelbe Flocken. Zur weiteren Reinigung wurde das Chloroplatinat in Alkohol gelöst, das Pt durch H^2S gefällt, das Chlorhydrat auf dem Wasserbade eingedunstet und die mit etwas HCl versetzte filtrirte Lösung von Neuem mit $PtCl^4$ gefällt. Aus Weingeist umkrystallisirt, erhielt man endlich das Chloroplatinat als gelbes Krystallpulver, dessen C-, H- und Pt-Bestimmung zu der Formel $2(C^8H^{17}NO), H^2PtCl^6$ führte. Die darin enthaltene Base ist entstanden durch Zusammentritt von 2 Moleculen Butyraldehyd, nach der Gleichung:

$$2C^4H^8O + H^3N = C^8H^{17}NO \text{ (Dibutyraldin)} + H^2O.$$

Unter den angegebenen Verhältnissen bildet diese Base nur den kleineren Antheil des Basengemenges.

Das Chloroplatinat verändert sich bei 100° nicht. Wird es aber langsam auf 140 bis 150 erhitzt, so bräunt es sich, verliert Wasser, schmilzt und entwickelt einen betäubenden Geruch nach Coniin, während zugleich Pt reducirt wird. Erhitzte man eine kleine Menge des Chloroplatinats in einem Glasretörtchen im Oelbade, so konnte der Vorgang deutlich beobachtet werden und man bemerkte das Auftreten öliger Tropfen im Halse der Retorte. Diese Zersetzung ist jedoch nur eine theilweise. Die Gesammtmenge des Chloroplatinats wurde nun durch H^2S zersetzt, aus dem Chlorhydrat nach dem Eindampfen die Base durch concentrirte Kalilauge freigemacht und unter Zusatz von feinem Quarzsand aus dem Oelbade destillirt. Es ging Wasser, H^3N und öliges Product über, welches den Geruch nach Coniin im höchsten Grade zeigte. Das Destillat wurde zur möglichsten Entfernung des H^3N schwach erwärmt und dann mit HCl behandelt, welche eine theerartige Substanz ungelöst liess. Nach der Filtration dieser Lösung konnte beobachtet werden, dass sich das Filter beim langsamen Trocknen an der Luft violett färbte. Die concentrirte Salzlösung wurde durch conc. $PtCl^4$ in Chloroplatinat verwandelt und dieses endlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol als orangefarbiges Krystallpulver erhalten. Die C-, H- und Pt-Bestimmung führte zur Formel des salzs. Coniin-Platinchlorids $= 2(C^8H^{15}N), H^2PtCl^6$.

In der weingeistigen Lösung fand sich noch ein anderes Chloroplatinat, welches durch Abdampfen in undeutlich kryst. Form erhalten wurde und nur 20,5 Proc. Pt enthielt; wahrscheinlich das Chloroplatinat einer Base höherer Condensation, welche bei der Zersetzung des Dibutyraldins entstanden war.

Die wenigen Gramme Coniinplatinchlorid, welche schliesslich erhalten wurden, zersetzte man mit Kali und zog die freie Base mit Aether aus. Eine andere kleine Menge wurde aus der zu Anfang abdestillirten weingeistigen Lösung des nicht angegriffenen Butyraldehyds erhalten. In dieser Lösung hatte sich nach 3 Monaten eine neue Menge von Dibutyraldin gebildet, welches direct auf Coniin verarbeitet wurde. Schliesslich hatte Schiff so nur etwa 2 C. C. eines noch Wasser und eine Spur Weingeist enthaltenden Coniins, welchem ausserdem noch eine kleine Menge einer harzigen Substanz beigemengt war. Da mit dieser kleinen Menge an eine Reinigung behufs Analyse und Bestimmung der physikalischen Eigenschaften nicht zu denken war, so benutzte er dieselbe zu einzelnen Reactionen und zu Vergiftungsversuchen.

Die künstlich dargestellte Base ist von bernsteingelber Farbe, färbt sich indessen an der Luft bald bräunlich und wird dabei dickflüssiger. Sie besitzt den Coniingeruch im höchsten Grade; ein mit HCl befeuchteter Stab bewirkt dicke Nebel.

Die Base ist sehr wenig in Wasser löslich; die Lösung hat einen scharfen brennenden, weniger bitteren Geschmack. Sie trübt sich beim schwachen Erwärmen milchig und wird beim Abkühlen wieder klar; auf Lackmus reagirt sie alkalisch.

Mit jodhaltigem Jodkalium entsteht ein brauner, zusammenballender und in überschüssigem Jodkalium nicht löslicher Niederschlag. — Die freie Salzsäure enthaltende Lösung färbt sich beim Verdunsten zwiebelroth, später violett, bei Gegenwart von conc. HCl blaugrün. — Beim Verdunsten unter einer Glocke neben conc. Schwefelsäure färbt sich letztere tief roth. — Die Base fällt Oxydhydrat aus Lösungen von Kupfervitriol und Oxyd aus der Lösung von Silbersalpeter. — Mit Sublimat entsteht ein dicker gelber, sich zu einer zähen Masse vereinigender Niederschlag. — Chlorwasser bewirkt in der wässrigen Lösung der Base einen weissen in HCl lösl. Niederschlag. — Eine geringe Menge der Base, in einen Tropfen Goldchlorid gebracht, bewirkt einen zähen, gelben Niederschlag, der sich im Verlauf einiger Stunden tief violett färbt, während zugleich Gold reducirt wird. (Diese für das Coniin bisher nicht beobachtete Reaction tritt in entfernt ähnlicher Weise auch bei Nicotin ein; Chinolin, Amylammin und Trimethylammin ergeben nichts Aehnliches, wohl aber erhält man mit Anilin sogleich eine tief violette Färbung.)

Diese Reactionen sind ganz diejenigen des Coniins; Schiff macht jedoch auf folgende Differenzen aufmerksam.

Natürliches Coniin färbt sich mit conc. HCl beim Verdunsten rein indigblau; die künstliche Base ergab immer nur grünblaue Färbung. — Die Fällung des Silberoxyds tritt mit natürlichem Coniin bei mittler Temperatur sogleich ein; das künstl. Coniin bewirkte die Reaction erst nach einiger Zeit, sogleich jedoch bei schwacher Erwärmung (auf etwa 40°). — Die eben erwähnte violette Färbung mit Goldchlorid tritt mit natürl. Coniin viel schneller ein, als mit künstlichem. — Endlich war das Chloroplatinat in Wasser weniger leicht löslich.

Was die physiologische Wirkung betrifft, so besitzt das künstliche Coniin denselben betäubenden, nach kurzer Zeit die Geruchsnerven abstumpfenden Geruch, wie das natürliche.

Im Verlauf seiner Arbeit verspürte Schiff mehrmals heftiges Kopfweh und Blutcongestionen. — Ein Fink, welchem man einen kleinen Tropfen unter die Zunge gebracht hatte, starb nach 5 bis 6 Minuten. — Frösche, mit welchem der Bruder des Herrn Schiff einige Vergleichsversuche anstellte, zeigten sogleich Vergiftungssymptome; der Tod trat aber hier (bei Winterfröschen) erst nach 12 bis 20 Stunden ein. Bei Versuchen bezüglich der Nervenreizbarkeit, bei welchen der eine Schenkel zum Vergleich vor der Vergiftung unterbunden wurde, ergaben sich Resultate, welche Schiff (Bruder) als für Vergiftung mit Coniin (und für einige andere hier nicht in Betracht kommende narkotische Gifte) charakteristisch betrachtet. Bei allen diesen Versuchen wurde ein Tropfen Coniin entweder auf die Zunge oder unter die Haut des Thieres gebracht. — Es bleibt zu untersuchen übrig, ob hier noch eine der feineren Isomerien vorliegt und ob das Dibutyraldin mit dem Conydrin von Wertheim identisch oder nur isomer ist.

Bei der Synthese des Coniins haben wir zunächst die folgenden beiden Verkettungen zweier Butyraldehyd-Residua:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH^3\!-\!CH^2\!-\!CH^2\!-\!CH\left(\begin{matrix}OH\\N\end{matrix}\right. \\ CH^3\!-\!CH^2\!-\!CH^2\!-\!CH \end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH\!-\!CH^2\!-\!CH^2\!-\!CH^3 \\ CH\!-\!CH^2\!-\!CH^2\!-\!CH\left(\begin{matrix}OH\\H^2N\end{matrix}\right. \end{matrix}$$

Diese beiden Butyroxyaldine können durch Entwässerung drei isomere Coniine bilden:

I. $$\left.\begin{array}{l} CH^3\smile CH^2\smile CH\frown CH \\ CH^3\smile CH^2\smile CH^2\smile CH \end{array}\right\rangle N.$$

II. $$\begin{array}{l} CH\smile CH^2\smile CH^2\smile CH^3 \\ \langle\!\langle \\ CH\smile CH^2\smile CH\frown CH\smile H^2N. \end{array}$$

III. $$\begin{array}{l} CH\smile CH^2\smile CH^2\smile CH^3 \\ \langle\!\langle \\ CH\smile CH^2\smile CH^2\smile CH\frown HN. \end{array}$$

Die Formel III gehört wohl dem natürlichen Coniin an, in welchem noch ein ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden und für welches durch Wertheim nachgewiesen ist, dass die Gruppe C^8H^{14} (Conylen) als zweiwerthig functionirt. Weitere Untersuchungen werden darthun, ob das künstliche Coniin vielleicht eines von den Isomeren enthält.

Andere Isomere des Butyrylconiins können noch mit Isobutylaldehyd oder mit einer Mischung von Isoaldehyd mit normalem entstehen. Eine grosse Anzahl anderer isomerer Verbindungen werden ferner noch entstehen können, wenn die Residua von Acetaldehyd oder Propionaldehyd mit den Residuen von normalem oder anormalen Capronaldehyd, resp. Valeraldehyd vermittelst der Einwirkung des H^3N in verschiedenartigster Weise zusammentreten. (*Hugo Schiff, Florenz, Istituto superiore. Januar 1871; Annalen d. Chem. u. Pharm. März 1871, S. 352—262.*)

H. L.

Prüfung des Opium auf Morphin.

Rother fällt den wässrigen Opiumauszug mit kohlensaurem Natron und wäscht den Niederschlag auf einem Filter unter öfterem Aufrühren mit einem Glasstabe mit einer Mischung von gleichem Volumen Wasser, Alkohol und Aether, wodurch er nicht allein entfärbt, sondern auch von Narkotin befreit wird.

Der eigenthümliche narkotische Geruch des Opium lässt sich nach Rother durch Behandlung mit Aether entfernen. Wahrscheinlich wird der diesen Geruch bewirkende Stoff

durch Alkalien, Ammoniak oder kohlensaures Natron zerstört, denn wenn ein wässriger Opiumauszug hiermit gemischt wird, so tritt ein anderer fruchtähnlicher Geruch auf, wie er sich bei einer Tinctur findet, welche aus mit Aether behandeltem Opium bereitet ist. Letzterer wird bei dem natürlichen Opium vielleicht nur durch den stärkern narkotischen Geruch verdeckt. (*The Pharmacist and Chem. Record Chicago, July 1871. p. 145 ff.*). *Wp.*

Milchprobe durch den Ammoniakprocess.

Diese Probe gründet sich auf die Verwandlung der albuminösen Substanzen, als Caseïn etc. in Ammoniak durch übermangansaures Kali. Nach Wancklyn giebt reines Caseïn 6,5 Proc. Ammoniak. Da eine normale Milch 4 Proc. Caseïn enthält, so müssen 100 Thle. einer solchen 0,26 Ammoniak liefern. Das Verfahren ist folgendes: 5 C.C. oder 5 Grm. Milch werden in ein 500 C.C. Maassglas gethan und dann bis zur 500 C.C. Marke mit Wasser verdünnt. 5 C.C. solcher verdünnter Milch = 50 Milligrm. unverdünnte, dienen zur Analyse.

In eine Tubulatretorte von 1 Liter Inhalt giebt man 400 C.C. Wasser, fügt dann 50 C.C. einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali hinzu, dargestellt durch Auflösen von 200 g. trocknem Kalihydrat und 8 g. krystallisirten übermangansauren Kali in 1 Liter Wasser. Dann erhitzt man die Retorte bis zum Sieden des Inhalts und destillirt unter guter Abkühlung mittelst eines Liebig'schen Kühlers. Das Destillat wird mit Nessler's Reagens auf Ammoniak geprüft. Wenn 200 C.C. übergegangen sind, wird sich nichts mehr zeigen. Jetzt giesst man die 5 C.C. verdünnte Milch in die Retorte, die also 250 C.C. Wasser, 10,0 Aetzkali und 0,4 übermangansaures Kali enthält und destillirt so lange weiter, als sich im Destillat mit obigem Reagens noch Ammoniak ausweist.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks wird das Nessler'sche Reagens nun folgendermaassen gebraucht. Das Destillat wird in einen Cylinder von farblosem Glase gegossen, der bei 50 C.C. eine Marke hat. Man fügt 1½ C.C. Nessler'sches Reagens hinzu, wodurch eine gelblich braune

Färbung entstehen wird. Neben den ersten Cylinder stellt man nun auf ein Stück weisses Papier einen zweiten ganz gleichen, giesst destillirtes reines Wasser hinein und fügt Ammoniakflüssigkeit von bekanntem Gehalt soviel hinzu, als man für nöthig hält. Dann werden $1^1/_2$ C.C. Nessler'-sches Reagens hinzugethan, wodurch eine Färbung eintritt, die mit der im ersten Cylinder zu vergleichen ist. Sind beide gleich, so notirt man die Menge des gebrauchten Ammoniaks und hat damit auch die Menge desselben im Milchdestillat. Ist die Färbung ungleich, so macht man einen andern Versuch mit der Ammoniakflüssigkeit, bis das Ziel erreicht ist.

Um das gefundene Resultat in Procente des Caseïns zu verwandeln, hat man sich zu erinnern, dass 6,5 Thle. Ammoniak 100 Theilen Caseïn entsprechen. Das Ammoniak also mit 100 multiplicirt und mit 6,5 dividirt giebt das Caseïn (Nesslers Reagens: 35 g. Jodkalium u. 19,1 g. Quecksilberchlorid werden in weniger als 1 Liter Wasser unter Erwärmen gelöst). Es muss ein wenig Quecksilberjodid ungelöst bleiben. Man filtrirt und fügt entweder 120 g. Aetznatron, oder 160 g. Aetzkali hinzu und füllt Wasser bis zum vollen Liter nach. Damit ist das Reagens fertig. Vor Anwendung desselben fügt man noch einige C. C. concentrirte wässrige Sublimatlösung hinzu, wodurch ein geringer Niederschlag entsteht, den man abfiltrirt. Das Reagens wird dadurch empfindlicher. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Part. XIV. Nr. LVIII—LXI. Aug. 1871. p. 123.*).

Wp.

Untersuchung der Fleischflüssigkeit von Phocaena communis, von Dr. Oscar Jacobsen.

Das frische fettfreie Fleisch von einem jungen Delphin, 10 Kilogrm. an Gewicht, wurde zerhackt und nach dem Anrühren mit kaltem Wasser 2 mal sehr stark ausgepresst. Die zur Gerinnung des Albumins einmal aufgekochte Flüssigkeit erschien nach dem Filtriren fast farblos. Sie wurde mit der zur Fällung der Phosphorsäure eben ausreichenden Menge BaO-Wasser versetzt und das Filtrat in flachen Schalen auf dem Wasserbade möglichst schnell verdunstet, wobei noch einmal von einigen Flocken einer gefärbten,

eiweissartigen Substanz abfiltrirt werden musste. Aus der schliesslich bis auf etwa 300 Grm. eingeengten Flüssigkeit hatte sich nach 3 tägigem Stehen in der Kälte eine reichliche Krystallisation von Kreatin abgesetzt. Dieses, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf einer porösen Thonplatte getrocknet, bedurfte nur eines einmaligen Umkrystallisirens, um vollkommen farblos zu werden.

Seine Menge betrug 6,1 Grm. (bei 30° C. getrocknetes Kreatin). Kreatinin liess sich in der letzten, bei der Reinigung des Kreatins abfallenden Mutterlauge durch Alkohol und Chlorzink nicht nachweisen.

Die Flüssigkeit, aus der sich das rohe Kreatin abgesetzt hatte, wurde noch etwas weiter verdunstet, so dass sie nach dem Erkalten eine dickflüssige, von ausgeschiedenen Kryställchen körnige Masse bildete. Diese bestanden aus Chlorkalium, dem nur noch Spuren v. Kreatin beigemengt waren. Nach Zusatz von etwas sehr verdünntem Weingeist liess sich die Flüssigkeit davon abseihen, worauf sie mit einer reichlichen Menge starken Weingeist geschüttelt und dadurch in 2 Schichten getrennt wurde. (Dextrin wurde hierbei nicht abgeschieden, dagegen war solches — neben Inosit — reichlich in der Lunge desselben Thieres enthalten. Bei einer ganz gleichen Verarbeitung von 10 Kilogrm. Pferdefleisch von einem gutgenährten, etwa 10 jährigen Pferde, wurde ebenfalls kein Dextrin erhalten. Auch Limpricht's Untersuchungen zeigen, dass Dextrin nur zuweilen im Pferdefleische vorkommt.)

In der oberen alkoholischen Schicht bewirkte verdünnte SO^3 einen krystallinischen Niederschlag; derselbe bestand wesentlich aus schwefelsaurem Kali, von welchem sich durch Krystallisation etwas schwefelsaures Natron trennen liess. Kreatinin war nicht zugegen.

Von dem sauren alkohol. Filtrate wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether behandelt. Die farblose Aetherschicht hinterliess bei der Destillation unreine Milchsäure, aus welcher 12,0 g. krystallisirter fleischmilchsaurer Kalk gewonnen wurden, entsprechend 7,45 Grm. Milchsäure.

Aus der durch Aether von Milchsäure befreiten und mit etwas Weingeist versetzten Flüssigkeit schied sich allmählig ein Bodensatz ab, der unter dem Mikroskop sehr kleine undeutliche Nadeln, mit spärlichen grösseren Krystallblättchen untermengt, erkennen liess. Er bestand aus

unreinem Sarkin und etwas Kreatin, die aus der heissen wässrigen Lösung leicht getrennt erhalten wurden.

Die Menge des Sarkins betrug 0,53 Grm., die des Kreatins war äusserst gering, doch konnte sowohl durch die Beobachtung der Krystallform, wie durch die Prüfung auf Schwefel nachgewiesen werden, dass es kein Taurin beigemengt enthielt.

Die vom Sarkin-Bodensatz getrennte Flüssigkeit wurde zunächst mit Bleiessig, dann das Filtrat mit essigsaurem Quecksilberoxyd gefällt. Der Bleiniederschlag lieferte nach der Zerlegung durch HS u. s. w. nichts Krystallinisches; dagegen wurde aus dem in heissem Wasser vertheilten HgO-Niederschlage, nach gleicher Behandlung mit HS und Verdampfung des vom HgS getrennten Filtrates, eine weitere beträchtl. Menge unreinen Sarkins, in stark gefärbtem Zustande 0,86 Grm. wiegend, erhalten.

Dieselbe successive Fällung mit Bleiessig und essigs. Quecksilberoxyd wurde endlich auf die wieder in Wasser gelöste halbflüssige Masse angewendet, welche bei der Behandlung der Mutterlauge von rohem Kreatin mit Weingeist die untere Schicht gebildet hatte. Der Bleiessig-Niederschlag gab nach der Zersetzung durch HS und Verdunstung des Filtrats leicht erkennbare Krystalle von Inosit, enthielt aber weder Harnsäure noch Xanthin. Der einmal aus verdünntem Weingeist umkrystallisirte Inosit wog nur 0,08 Grm., so dass wohl die bekannten Reactionen desselben erhalten wurden, aber auf eine bestätigende Analyse verzichtet werden musste.

Aus dem Quecksilberniederschlage wurden noch 0,2 Grm. unreines Sarkin gewonnen. Das Filtrat von diesem Quecksilberniederschlage hinterliess nach der Behandlung mit HS beim Verdunsten eine braune Extractmasse, aus welcher auf keine Weise Taurin, noch sonst eine kryst. Substanz gewonnen werden konnte, ausser KCl, das sich in geringer Menge allmählig in sehr regelmässig ausgebildeten mikroskop. Octaëdern absetzte. (Bei der entsprechenden Behandlung des Pferdefleisches krystallisirte auf Zusatz von Alkohol Taurin und zwar wurden aus 10 Kilogrm. Fleisch 0,7 g. farbloses kryst. Taurin erhalten.)

Das bei diesem Gange der Untersuchung in verschiedenen Antheilen erhaltene Sarkin war noch gefärbt. Zu seiner Reinigung und Trennung von etwa vorhandenem Xanthin wurde der von Neubauer angegebene Weg

eingeschlagen und so 2,37 g. völlig farbloses salpetersaures Sarkinsilberoxyd erhalten, entsprechend 1,05 g. reinem Sarkin. Aus dem Filtrate schieden sich nach schwacher Uebersättigung mit H^3N nur wenige gelbliche Flocken von Xanthinsilberoxyd aus, an Gewicht kaum 0,015 Grm. betragend.

Im Nachfolgenden sind die Mengen der verschiedenen Bestandtheile zusammengestellt, die aus 10000 Theilen Delphinfleisch erhalten wurden und es sind zur Vergleichung die bei ganz gleicher Verarbeitung eines gleichen Gewichtes Pferdefleisch erhaltenen Mengen derselben Bestandtheile daneben gestellt.

Aus 10000 Theilen Fleisch erhalten:

	Delphinfleisch.	Pferdefleisch.
Kreatin	6,10	7,60 Thle.
Sarkin	1,05	1,28 „
Xanthin	Spuren	0,11 „
Inosit	0,08	0,30 „
Milchsäure	7,45	4,47 „
Taurin	—	0,70 „

Bei einer früheren Arbeit erhielt O. Jacobsen aus 5 Kilogrm. Delphinfleisch (von einem sehr grossen Exemplar von Phocaena communis) 3,2 g. Kreatin, also aus 10000 Theilen 6,4 Theile, eine Menge, die mit der obigen nahe übereinstimmt.

Die Menge Kreatins, die ich aus Pferdefleisch erhielt (7,6), weicht wenig von derjenigen ab, welche Liebig fand (7,2). Sehr abweichend aber ist die Angabe von Scherer (3,88) und noch grössere Differenzen bestehen zwischen den Angaben von Neubauer und Früheren über den Kreatingehalt anderer Fleischarten. (Vgl. Zeitschr. f. analyt. Chem. II, 28.)

Neubauer hat nachgewiesen, dass das Kreatin in warmer wässriger Lösung leicht in Kreatinin übergeht und vermuthet in dieser Zersetzung den Grund jener Verschiedenheit. Dann müsste sich aber dieses gebildete Kreatinin vorfinden. Jacobsen erhielt aber im Pferdefleisch und in dem zuerst verarbeiteten Delphinfleisch nur sehr geringe Mengen, bei der eben mitgetheilten Untersuchung sogar keine Spur von Kreatinin. Aus dem Pferdefleische erhielt er es noch am reichlichsten, nemlich aus 10 Kilogrm. fast 0,2 g. Kreatininzinkchlorid. (*Annalen d. Chem. u. Pharm., Febr. 1871, Bd. 157. S. 227—232.*). *H. L.*

II. Naturgeschichte.

Ueber Bacterien

hat Ferdinand Cohn in Breslau seine Beobachtungen veröffentlicht. Seine Untersuchungen sind durch das Bestreben angeregt worden, die bekannten Versuche von Schwann, Schröder und Pasteur in die Form von Vorlesungsexperimenten zu bringen, da die wichtigen Gesetze, welche durch dieselben festgestellt werden, den Studirenden nur durch Anschauung zur Evidenz gebracht werden können. Zu diesem Behufe benutzte er für die Ernährung der Bacterien nur solche Eiweissverbindungen, welche wie gekochtes Hühnereiweiss, der Kleber vieler Pflanzensamen, sowohl im kalten als auch im kochenden Wasser unlöslich, dieses daher an sich weder färben noch trüben; er schloss dagegen alle diejenigen Stoffe aus, welche schon im frischen Zustande das Wasser trüben oder beim Kochen durch Schäumen oder Extraction die Durchsichtigkeit desselben aufheben, wie z. B. gelöstes Eiweiss, Blut, Fleisch, viele Pflanzenstoffe. Auf diese Weise erreichte er, dass die Entwickelung der Bacterien und der dieselbe begleitende Eintritt der Fäulniss auch ohne mikroskopische Untersuchung sofort an der beginnenden Trübung des Wassers sich beurtheilen lässt.

Die Versuche wurden so angestellt, dass in Kölbchen mit langem Halse würfelförmige Stückchen von hartgekochtem Hühnereiweiss oder von gekochten Erbsen, bei denen der auf den Schnittflächen gebildete Stärkekleister vorher sorgfältig abgewaschen worden, zugleich mit einer bestimmten Menge destillirten Wassers eingeführt, die Kölbchen sodann im Wasserbade $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde theils bei 100° C., theils bei niederen Temperaturen erhalten, schliesslich die Oeffnungen der Kölbchen theils zugeschmolzen, theils mit Baumwolle verstopft wurden. Hierbei konnte nicht bloss die

Thatsache ausnahmslos festgestellt werden, dass in zugeschmolzenen oder durch Baumwolle verstopften Kölbchen schon nach kurzem Kochen weder Fäulniss noch Bacterienbildung eintritt, sondern dass auch ein Erwärmen auf 80° C., vielleicht schon auf 75° C., das Eintreten dieser beiden Processe völlig hindert, während Erwärmung auf 70° dieselben nicht ausschliesst. Dagegen hat sich in einer ganzen Anzahl Kölbchen, die eine Erwärmung von 80°, ja von 100° durchgemacht, nach einiger Zeit, z. Th. erst nach Monaten, Penicillium-Mycel entwickelt, ohne dass damit auch nur in einem einzigen Falle Bacterienbildung und Fäulniss verbunden gewesen wäre. Es ergiebt sich hieraus mit vollster Evidenz, dass Bacterien und Penicillium von einander unabhängig sind, dass Bacterien sich nicht aus Penicillium entwickeln, dass dass Penicillium nicht Fäulniss veranlasst, dass endlich Bacterienkeime schon nach kurzer Zeit bei 80° getödtet werden, nicht erst nach stundenlangem Sieden, oder gar erst bei 200°, wie noch in neuester Zeit Wyman und Crace Calvert behauptet haben. Ob dagegen die Penicilliumsporen wirklich ein längeres Kochen bei 100° ohne Verlust ihrer Keimkraft überdauern, oder ob in die Kölbchen nicht einzelne Sporen nachträglich aus dem Baumwollenpfropfe herabgefallen sind, lässt Cohn vorläufig dahingestellt; in den zugeschmolzenen Kölbchen hat sich kein Penicillium-Mycel eingefunden.

Eine ausführlichere Besprechung seiner Versuchsreihen-Geschichte über Bacterien soll das im Druck befindliche 2. Heft von Cohn's Beiträgen zur Biologie der Pflanzen bringen; das Folgende ist ein Resumé der bis jetzt ermittelten Thatsachen:

1) Die Bacterien sind Zellen; bei den grössten Formen können wir mit Hülfe der stärkeren Immersionssysteme einen protoplasmaartigen und höchst wahrscheinlich stickstoffhaltigen Zellinhalt, feste, lebhaft lichtbrechende Körnchen, so wie eine scharfe Umgrenzung, jedoch keine doppeltcontourirte Zellmembran, wie ja auch nicht bei den meisten Schwärmzellen, unterscheiden; eine Celluloschaut scheint nicht vorhanden zu sein. Ihre Bewegung ist anscheinend nicht durch Cilien hervorgebracht.

2) Das Protoplasma der Bacterienzellen ist farblos (mit Ausnahme der Bacterien der Pigmentgährungen), besitzt aber ein anderes Lichtbrechungsvermögen als Wasser; wenn daher Bacterien in grösserer Zahl im Wasser vertheilt sind,

so machen sie dasselbe trübe, ganz so wie die Butterkügelchen die Milch, oder die Hefenzellen eine Zuckerlösung trüben. Das Wasser verliert um so mehr an Durchsichtigkeit, je reichlicher sich die Bacterien vermehren; es ist daher die Trübung ein makroskopisches Kennzeichen für die Entwickelung der Bacterien.

3) Die Bacterienzellen vermehren sich durch Quertheilung in zwei gleichwerthige Tochterzellen, die sich bald wieder quertheilen; die Theilungsgenerationen isoliren sich entweder sofort, oder bleiben eine Zeit lang in kettenartigem Zusammenhang. Die Vermehrung ist einerseits von der Ernährung, andrerseits von der Temperatur beeinflusst; sie hört bei niederen Temperaturen gänzlich auf und wird bis zu einem gewissen Maximum durch die steigenden Temperaturen beschleunigt.

4) Die Bacterien assimiliren stickstoffhaltige Verbindungen, aus denen sie ihr Protoplasma bilden; nach Analogie der Pilze und mundlosen Infusorien ist anzunehmen, dass sie flüssige, in Wasser gelöste Eiweissverbindungen für ihre Ernährung endosmotisch aufnehmen; nach Pasteur sollen sie auch aus Ammoniakverbindungen ihren stickstoffhaltigen Zelleninhalt bilden können; in wie weit sie auch andere Stickstoffverbindungen (Nitrate, Nitrite, Alkaloïde etc.) assimiliren, ist nicht festgestellt.

5) Die Bacterien vermögen auch feste, in Wasser nicht lösliche Eiweissverbindungen zu assimiliren, nachdem sie dieselben vorher verflüssigt haben. Wird hartgekochtes Hühnereiweiss oder in Wasser unlöslicher Kleber mit Wasser übergossen, welches nur wenig Bacterien enthält, so zeigt sich nach einiger Zeit zunächst an der Oberfläche des Eiweisskörpers eine trübe Schicht von Bacterien, welche, rasch wachsend, als eine weissliche Wolke den Körper einhüllt, während das darüber stehende Wasser noch lange klar und bacterienfrei bleibt. Allmählig steigt der milchige Bacterienstrom scharf abgegränzt in der Wassermasse empor, gelangt zur Oberfläche und vertheilt sich schliesslich gleichmässig im Wasser; es lässt sich leicht erkennen, dass in den Bacterienströmen der feste Eiweisskörper eine theilweise Lösung erlitten hat, welche eben die Ernährung der Bacterien vermittelt; allmählig verflüssigt sich das Eiweiss unter Einwirkung der Bacterien zu einer schmierigen Substanz und wird mit der Zeit völlig aufgezehrt. Während dieser Vorgänge bilden sich verschie-

dene Nebenproducte, die sich zum Theil durch den Geruch bemerkbar machen, jedoch meist nicht näher untersucht sind. Das Verflüssigen und Desorganisiren fester Eiweissverbindungen ist keineswegs ein rein chemischer, durch die Affinität des Wassers oder des Sauerstoffs oder durch spätere Zersetzung herbeigeführter Process, da derselbe auch bei Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff, aber bei Ausschluss von Bacterien niemals eintritt; er ist daher eine Arbeitsleistung der Bacterien. Dieses Verflüssigen fester oder halbflüssiger Eiweisskörper in Verbindung mit deren Assimilation durch die Bacterien und den dabei auftretenden Nebenproducten wird als Fäulniss bezeichnet.

6) Die Bacterien sind die einzigen Organismen, welche die Fäulniss eiweissartiger Substanzen herbeiführen; wenn andere Organismen (Schimmelpilze und Infusorien etc.) dergl. Stoffe ebenfalls assimiliren, so bewirken sie ohne Zweifel auch eigenthümliche, jedoch nicht näher bekannte Veränderungen derselben, aber keine Fäulniss; die Bacterien allein sind Saprogene (von *σαπρός* faul, verfault, stinkend, ranzig, schimmelig, durch Alter unbrauchbar, verdorben, morsch, hässlich), während die Schimmelpilze als Saprophyten, Infusorien, Nematoden, gewisse Dipterenlarven und andere Thierchen als Saprozoen bezeichnet werden können.

7) Je reichlichere Nahrung die Bacterien finden, desto stärker vermehren sie sich und desto grösser werden die Zellen, obwohl sie natürlich nie ein gewisses Maximum überschreiten. Wahrscheinlich giebt es verschiedene Gattungen und Arten von Bacterien, die auf bestimmte stickstoffhaltige Verbindungen angewiesen sind, um bestimmte Zersetzungen zu veranlassen; doch ist hierüber nichts Sicheres ermittelt, und nach äusseren Merkmalen unterscheiden wir bis jetzt mit Hoffmann Mikrobacterien, Mesobacterien und Makrobacterien; vielleicht wäre eine Eintheilung in Punkt- oder Kugelbacterien (Termo; hierher Monas prodigiosa), Cylinderbacterien (Bacterium im engeren Sinne) und Schraubenbacterien (Vibrio, Spirillum) vorzuziehen.

8) Indem die stickstoffhaltigen Nährstoffe aufgezehrt werden, hören die Bacterien allmählig auf, sich zu vermehren und gehen aus dem beweglichen in den Ruhezustand über, wobei sie in der

Regel Intercellularsubstanz ausscheiden und sich in palmellartige Massen (Zoogloea) zusammenhäufen. In diesem Stadium können sie noch wachsen und sich theilen, auch unter Umständen wieder ausschwärmen. Die Bacterien verhalten sich hierbei analog den Euglenen, Chlamydomonas u. a. mikroskop. Organismen, die unter gewissen Umständen in Ruhezustand eintreten und durch Intercellularsubstanz zu schleimigen Häuten nach Art der Palmellen sich vereinigen.

Ist alle assimilationsfähige Nahrung erschöpft, so setzen sich die Zoogloeamassen am Boden ab und das Wasser wird wieder völlig klar, wie eine ausgegohrene Zuckerlösung nach Absatz der Hefe sich wieder klärt. Schleimartige (Palmella-) Massen bilden auch diejenigen Bacterien, welche sich in feuchter Luft auf stickstoffhaltigem Nährboden (gekochten Kartoffeln etc.) entwickeln; diese erzeugen als Nebenproducte ihrer Assimilationsthätigkeit gewöhnlich rothe, violette, gelbe, grüne u. braune Farbstoffe (Anilinfarben?).

9) Wenn Wasser, in welchem Bacterien leben, verdunstet, so werden zahllose Bacterien in die Luft fortgeführt und zwar vorzugsweise die kleinsten, kugligen Zellen.

Man kann dieselben leicht demonstriren, wenn man ein mit bacterienhaltigem Wasser von etwa 25° C. halbgefülltes Becherglas, mit einer Glasplatte bedeckt, in einen kalten Raum bringt, worauf sich der Wasserdunst bald auf der Unterseite der Glasplatte in Tropfen niederschlägt; durch Aufgiessen von Aether auf die Oberseite der Glasplatte kann man die Tropfenbildung beschleunigen. Der niedergeschlagene Wasserdunst ist stets von zahllosen kugligen Mikrobacterien, doch auch von cylindrischen reichlich erfüllt. Es sind dies die Bacterienkeime, welche demnach bei aller Verdunstung faulender Flüssigkeiten in die Luft aufsteigen, beim Einathmen der Luft eingeschluckt, mit meteorischen Wasserniederschlägen auf alle Körper abgesetzt werden und daher auch in allen der Luft ausgesetzten Eiweissverbindungen zu Erregern der Fäulniss werden, da ihre Lebensfähigkeit durch den Aufenthalt in der Luft nicht vernichtet wird, wie dies ja auch bei den encystirten Infusorien, den ausgetrockneten Raederthierchen und Nematoden, den Sporen und Conidien der Pilze der Fall ist.

Dagegen ist das berühmte Experiment von Pasteur mit der in Aether aufgelösten Schiessbaumwolle, in welcher die

Luft ihre Keime abgelagert hat, offenbar werthlos, da in einer Collodiumlösung höchstens grössere Pilzsporen (Sporidesmium, Phragmidium, vielleicht auch die Sporen von Mucor, Penicillium und anderen Hyphomyceten, Uredineen und Sphaeriaceen), unmöglich aber die Bacterienkeime erkannt werden können, welche doch bei der Fäulniss allein in Betracht kommen. (*Botanische Zeitung von Hugo von Mohl u. A. de Bary vom 22. Dec. 1871, Nr. 51, S. 861—867.*). *H. L.*

Wirkung der Wärme auf das Protoplasma-Leben nach Crace Calvert.

Die Anhänger der Generatio spontanea nehmen an, dass die Siedhitze des Wassers hinreichend sei, alles Protoplasmaleben zu zerstören. Die Versuche des Verfassers mit Zucker- und Gelatine-Lösung, so wie mit einem Heuaufguss beweisen jedoch das Gegentheil, insofern in diesen Flüssigkeiten selbst bei einer Erhitzung auf 300° Fahrenheit noch nicht alles organische Leben zerstört war. Uebrigens bedarf es einer ausserordentlich kurzen Berührung einer Flüssigkeit mit der atmosphärischen Luft, um die in dieser vorhandenen mikroskopischen Keime in dieselbe überzuführen und es sind besonders eingerichtete Apparate nöthig, um ein vollkommen davon freies destillirtes Wasser zu erhalten. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Septbr. 1871. p. 185.*). *Wp.*

Lichenologischer Felsenteppich.

Es ist wahr, das Felsgestein ist öde, unfruchtbar, todt. Man verwechsle aber das nackte, nur von Lecideenflechten übertünchte Felsgestein nicht mit demjenigen, dessen Oberfläche angeweht ist von Staub und Erde und dadurch eine fruchtbare Erdkruste erhalten hat. Da, wo dieselbe auch nur linien- bis fingerdick ist, bilden Haidekraut, Heidelbeeren und Preisselbeeren ein endloses wenn auch niedriges Gestrüpp, zwischen welchem sich krüppelhaft die Kiefer und Fichte, Birke und anderer kümmerlicher Baumwuchs erheben.

Wo aber jene Haidekräuter auf dem Erdanfluge des Gesteins eine Blösse gelassen haben, auf vorstehenden Felsblöcken, über kantigen Gesteinsplatten, da wuchert und grünt dem Lichenologen in den aschgrauen wirren „Rennthierflechten“ und sonstigen „Cladonien“ ein Reich voll winziger Pracht und Ueppigkeit. Hier erheben auf grünkleiigem, grünstäubigen, grünschuppigen Lagergrunde sich Becher bei Becher die grünen oder angebräunten Champagnergläschen der Cladonia pyxidata. Dazwischen sprossen wieder die ähnlichen „Scharlachflechten“ (Cladonia coccifera), deren Becherrand scharlachroth, wie mit Siegellack breit betropft ist.

Ist deren Becher anstatt mit grünem Staube vielmehr mit Blätterschüppchen überkleidet, so haben wir ein echtes Gebirgskind vor uns: die prächtige und seltene „Tausendschönflechte“ (Cladonia bellidiflora). Oder nur nadelige oder stielige Grünsäulchen, schlank und becherlos, je mit einem feinen rothen Siegellacktröpfchen gekrönt, stehen die „Schlankflechten“ (Cladonia macilenta) massenhaft beisammen, die ebenso wie die Clad. coccifera sich auch in der Ebene, besonders in Kieferwaldungen häufig finden.

Hie und da ist ein Felsvorsprung auch wohl ausschliesslich bedeckt von schwefelgrünen Bechern der „Ungestalt-Flechte (Cladon. deformis), die an ihrem Rande horizontal handförmig ausstrahlen und auf einem grossblättrigem Lagergrunde sich dicht neben einander erheben.

Die anderen Cladonien haben einen von braunfrüchtigem Wulste umsäumten Becherrand. Zumeist ist da die hochschlanke Säule fein weissstaubig bekleidet und ihr Becher strahlt von Zähnen oder rüsselförmigen Fortsätzen aus: so bei der „Saumflechte“ (Cladon. fimbriata), einer vielgestaltigen Art, die es oft zu gar keiner Becherbildung bringt und deren 1—3 Zoll hohen Säulchen pfriemenförmig oder gabelig auslaufen.

Aus unzähligen Individuen gebildete dichtgedrängte Rasen zeigt die mehre Zoll hohe feinschlanke, braungrüne „Grazienflechte“ (Cladon. gracilis), die mit meist breitem, aber ganz flachen Becher endet; dieser Becher ist meistens äusserst fein gezähnt oder sendet neue Becher aus seinem Rande.

Bei einer ihr ganz ähnlichen Art, der „Hirschgeweihflechte“ (Cladon. cervicornis) erheben sich sogar aus

der Bechermitte neue Becher wie übereinandergestellte langgestielte Kreisel, von denen der eine aus dem anderen central hervorwächst.

Ihr verwandt finden wir auch da die „Missflechte“ (Cladon. degenerans) mit seitlich viel verästelten und meist zerschlitzt-aufgelösten Säulchen, deren Becherrand in ästiger oder blättriger Auflösung begriffen ist. Regelmässiger gabelästig und doldig verzweigt ist die „Schuppenflechte“ (Cladonia squamosa), die von korallenstockartigem Aussehen mit grauem Gekörnel dick incrustirt ist und zu den gemeinsten Flechten an den sonnigen Felsblöcken gehört.

Eine völlig strauchige, wirr verästelte, aber zierlichste Gestalt haben alle übrigen Cladonien, die sog. „Rennthierflechten.“ Vor allem die graugrüne „Rennthierflechte“ selbst (Cladon. rangiferina), die so charakteristisch ist durch ihre einseitswendigen doldenstrahligen Astspitzen und in der Ebene wie im Gebirge allerorten massenweise sich findet. Von ihr unterscheidet sich die „Gabelflechte“ (Cladon. furcata) oftmals nur durch die nicht einseitswendiggestellten Astspitzen, aber auch sonst durch die weniger wirre Totalverzweigung und eine mehr bräunliche Färbung.

Die wieder ähnlich gewirrte „Gestirnflechte“ (Clad. uncinata) hat durchweg einen strohgelben Ton und ihre Astspitzen strahlen kurzsternig auseinander.

Diese Cladonien, die Lieblinge jedes Lichenologen, fehlen aber, wo der Fels eben in der That nackt ist. Da treten andere Flechten auf, die vielleicht nicht minder seltsam sind und auch in Grösse jenen nichts nachgeben. Wir sehen ab von den Lecideen und Leçanoren, welche als blosse farbige Krusten dem Gesteine eingewachsen sind und ausser der Färbung und Figuration dieser Krusten dem Beschauer zunächst kaum ein Interesse bieten. Wir sehen uns nach grösseren auffälligen Gebilden um und haben nicht lange zu suchen. Wir finden solche, welche durch einen lederartigen oder derb papierartigen Thallus sich auszeichnen.

Als die charakteristisch grösseren und zwar blättrig gegliederten lichenologischen Bewohner blicken uns die sogenannten Gyrophoren an. Sie sind sonnengebräunt, oft düster dunkelbraun und kohligschwarz wie der verwitterte graue Felsblock selber. Wie eine grosse Schuppe oder auch dütenförmig sind sie gestaltet und mit einer centralen Haftscheibe der Felsmasse fest eingenietet. Am häufigsten findet

man so die „Blasenflechte“ (Umbilicaria pustulata) da, wo die Prellsonne alles andere Leben des nackten Felsens versengt. Wie schwarzverbrannte Stückchen Krausekuchen, die düten- oder krugförmig aufgethürmt sind, sitzen diese Flechten da in unzähliger Menge. Die bis mehre Zoll im Durchmesser haltenden Düten sind auf der blassen Unterseite grubig vertieft und diese erbsengrossen Vertiefungen treten auf der braungrauen Oberseite als derbe Blasen reichlich hervor. Wenn wir zufällig darauf treten, knistern und klirren sie, in Stücke zerbrochen, unter unseren Füssen. Wir können dieselben bei trocknem Wetter zu Staub zerreiben. Daher gelingt es auch nur bei feuchtem Wetter, wo sie dunkelgrün werden und zittrig weich sich dehnen und blähen, die Dütenspitze vom Felsen, in dem sie eingewachsen, loszureissen, ohne die Exemplare selbst zu zerbrechen.

In der That kohlschwarze, dünne, aufrechte Blättchen finden wir wieder anderswo: die Gyrophora polyphylla, an der uns freilich sonst nichts weiter auffällt. Es sind eben pfenniggrosse, glatte, dünne, kohlige Blättchen oder Schildchen, hie und da gelappt und an ihrem Rande oder aus ihrer Mitte neue Blättchen treibend.

Eine seltenere Art ist die Gyroph. villea von glattglänzender, kupferbrauner Oberseite und fellartig dick und dichtzottiger Unterseite. Eine wirkliche Schönheit lacht uns indessen an, beim Anblick der zart aschgrauen mit schwarzen Fruchtscheiben besetzten und mit schwarzen Franzen umsäumten Blätter der Gyroph. proboscidea. Diese Blätter sprossen aus und übereinander und bilden so eine prächtige graue, schwarzfransige Rosette von einem bis mehre Zoll im Durchmesser. Das Ganze gleicht dem Trauerkopfputze einer Dame, der aschgrau mit den feinsten schwarzen Spitzen garnirt ist. Die Unterseite ist hellbräunlich, fast gelblich, nur mit einzelnen schwarzen Fibrillen besetzt und an dem Mittelpunkte der Felsenunterlage angeheftet.

Massenhafter und schöner ausgebildet habe ich diese Flechten selten gesehen, als auf dem Wege von Schierke den Brocken hinauf und auf dem Gipfel dieses altehrwürdigen Berges selbst. Sie ist in der That ein pflanzlicher Schmuck des Brockenhauptes.

Den Gyrophoren zum Verwechseln ähnlich und auch an dem Sonnenbrande ausgesetzten Felswänden findet der Gebirgswanderer eine Flechte: aus sich sprossende und dadurch oft rosettenförmige, aber doch meist einfach gerundete,

starre, hellaschgraue Schildchen, zartgrün von Ansehen, wenn ein Regenschauer ihr in der Dürre sistirtes Leben neue anregt. Es ist das Endocarpon miniatum.

Das aber haben die Gyrophoren, Umbilicarien und Endocarpen gemeinsam, dass keine ihrer Arten weder an Bäumen noch auf der Erde vorkommt. Nur der öde nackteste Felsen ist die Stätte dieser düsteren Formen des sonst so freundlichen Pflanzenreiches. (*Paul Kummer; das Ausland, 27. Novbr. 1871, Nr. 48, 1151.*).

H. L.

Ueber die Verbreitungsmittel der Compositenfrüchte

hat F. Hildebrand Mittheilungen gemacht. Die Compositen haben folgende Vorrichtungen, die zur Verbreitung ihrer Früchte durch den Wind dienen: Kleinheit und Leichtigkeit der Achänien; haariger und fedriger Pappus an denselben; haarige Anhänge auf dem ganzen Achänium; flügelartiger Pappus und zugleich Haarkranz am Grunde der Achänien; Flügelapparat durch die bis zur Fruchtreife frisch bleibende Blumenkrone, durch die Spreublätter, oder durch die inneren Involucralblätter gebildet. Als Beispiele für diese verschiedenen Verbreitungsmittel werden aufgeführt: Matricaria, Bellis, Anthemis, Achillea, Taraxacum officinale, Silybum Marianum, Lasiospermum, Cryptostemma, Chardenia Xeranthemoides, Gaillardia, Dimorphotheca pluvialis, Actinomeris, Anacyclus, Sphenogyne speciosa, Dahlia, Lindheimeria texana, Moscharia pinnatifida und Melampodium paludosum.

Unter den Einrichtungen zur Verbreitung durch Thiere sind besonders das Vorhandensein von Widerhaken (z. B. bei Bidens tripartita und cernua, Lappa, Calendula), das Klebrigsein (z. B. bei Adenostemma, Siegesbeckia) und die Fleischigkeit (bei den beerenartigen Früchten der Gattung Wulffia) zu beachten. (*Botanische Zeitung; 5. Januar 1872, S. 1 — 14.*). *H. Ludwig.*

III. Pharmacie und Pharmacognosie.

Jodirte Watte

erhält man nach Méhu, indem man in eine weitmündige Flasche mit eingeriebenem Stöpsel eine gewogene Menge gut gezupfter Baumwolle portionsweise einträgt und dazwischen jedesmal eine Quantität Jod, welches unter Anfeuchtung mit Weingeist ganz fein zerrieben worden, bis zu einem Zehntel des Gewichts der Baumwolle. Alsdann legt man die Flasche zunächst mit lose eingelassenem Stöpsel, damit die Luft entweichen könne, in ein heisses Sandbad und erhitzt darnach bei fest eingedrücktem Stöpsel bis zur Verflüchtigung und gehörigen Vertheilung des Jods. — Ein solches Präparat eignet sich besonders zur Behandlung von scrophulösen Anschwellungen und Verhärtungen, welche mit der Watte zu überdecken sind. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Septbr. 1871. p. 245.*). *Wp.*

Haltbare Zinkchloridstäbe

zum Aetzen erhält man durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Zinkchlorid mit 1 Thl. Chlorkalium und Einhüllen der geformten Masse in Zinnfolie. (*The Pharmacist and Chem. Record, Chicago, Aug. 1871. p. 181.*). *Wp.*

Liquor Bismuthi

erhält man nach Wood, indem man aus basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd durch Kochen mit Kalilauge das Wismuthoxyd

abscheidet und letzteres mit einer Mischung von Citronensäure und citronensaurem Ammoniak kocht. Wismuthoxyd 9 Thle., Citronensäure 16 Thle., conc. Lösung von citronensaurem Ammoniak 12 Thle. oder q. s. und Wasser q. s. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Septbr. 1871. p. 233.*).

Wp.

Gezuckerter Theer.

Um den Geschmack des Theers zu verbessern und denselben zugleich in concentrirterer Lösung geben zu können, als im Theerwasser, empfiehlt Roussin, Theer mit gepulvertem Zucker und arabischem Gummi unter Zusatz von soviel Wasser zusammen zu reiben, dass eine Emulsion entsteht. Diese Emulsion lässt man ein Weilchen stehen und giesst dann ab. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Roussin stellte auch ein Theerzuckerpräparat in Pulverform dar. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Septbr. 1871. p. 249.*). *Wp.*

Das wirksame Princip der Sennesblätter.

Die abführende Wirkung der Senna hängt nach Bourgoin und Bouchut nicht von einem einzelnen besondern Bestandtheile derselben ab, sondern die Senna enthält mindestens zwei abführende Stoffe, das sogenannte Cathartin von Lassaigne und Feneulle und die Cathartinsäure von Dragendorff und Kubel, denen sich vielleicht auch noch die in geringer Menge vorhandene Chrysophansäure und ein anderer, von den Verfassern dargestellter Stoff, der Cathartomannit anschliesst. Der in den Sennesblättern fast zu 10 Procent enthaltene Schleim scheint ziemlich unwirksam zu sein. — Man giebt die Senna am besten als wässriges Infusum, mit oder ohne Schleim. Letzterer lässt sich daraus durch Weingeist abscheiden. (*The Pharm. Journ. and Transact. Septbr. 1871. p. 221.*).

Wp.

Verfälschter Thee.

Nach Angabe des Englischen Consuls in Shanghai fangen die Chinesen jetzt an, den Thee mit Weidenblättern zu verfälschen. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Septbr. 1871. p. 208.*). *Wp.*

Ueber Sublimatbildung in Calomelpulvern.

Apotheker G. Vulpius in Boxberg hat durch zahlreiche Versuche die Sublimatbildung in vorräthig gehaltenen Calomelpulvern nachgewiesen und dabei gefunden, dass namentlich Calomelpulver, welche neben Rohr- oder Milchzucker noch Natronbicarbonat enthalten, nach längerem Aufbewahren (nach 90 Tagen) stets sublimathaltig waren. Hauptsächlich trägt das Feuchtwerden der Pulver sehr viel zur Sublimatbildung bei. Durch Digestion mit Wasser, lässt sich bei Calomelpulvern, die Natr. bicarb. oder Magn. ust. enthalten, stets in sehr kurzer Zeit Hg Cl nachweisen. Pepsin wirkt nicht begünstigend auf die Bildung von Sublimat, sondern bringt dasselbe, wo es in geringen Mengen vorhanden ist, in unlösliche Form. Zur Nachweisung der Hg Cl wurden die Pulver mit Aether geschüttelt und der Aether dann auf Schwefelwasserstoffwasser gegossen, wo bei Gegenwart von Hg Cl an den Berührungsflächen eine braune Zone auftritt. (*Jahrbuch für Pharmac. Bd. XXXVI. Heft I. 1872. p. 19.*).

C. Schulze.

IV. Chemische Technologie.

Die englische Alkali-Acte von 1863.

(Gesetz vom 28. Juli 1863.)

Die Königl. Regierung zu Erfurt erhielt vor einigen Jahren einen officiellen Bericht über dieses interessante Gesetz, der mir wiederum zur Berichterstattung an den hiesigen Gewerbeverein übergeben wurde, und aus dem ich mir den nachfolgenden Auszug machte. Dem Herrn Christel, Verfasser der im Septemberheft 1871 des Archivs der Pharmacie erschienenen Mittheilung über die schädlichen Wirkungen des Salzsäuredampfs auf die Vegetation, scheint dieses Gesetz unbekannt geblieben zu sein, sonst würde er es wohl erwähnt haben. Da es mir sehr interessant schien, so stehe in nicht an, die Leser des Archivs mit dem Inhalte desselben und den daran sich knüpfenden Erfahrungen bekannt zu machen. Der Name des Gesetzes könnte füglich auch Salzsäureacte lauten.

Inhalt des Gesetzes. Jede Fabrik, welche behufs der Sodabereitung aus Kochsalz und Schwefelsäure schwefelsaures Natron darstellt, soll so arbeiten, dass von dem entwickelten Salzsäuregase mindestens 95 Proc. condensirt werden. —

Strafbestimmungen. — Instruction für den Inspector. — Die Acte sollte nicht länger als bis zum 1. Juli 1868 in Kraft bleiben.

Der Bericht des Inspectors ergiebt eine durchschnittliche Condensation von 98,72 Proc. Derselbe erwähnt historisch, dass vor Einführung der Alkaliacte, bereits in den 40ger Jahren vollständige Condensationen ermöglicht worden seien, dass aber in den meisten Fabriken theils ohne Condensation, theils mit 40 Proc. Salzsäuregas-Verlust,

gewöhnlich mit 16 Proc. solchen Verlustes gearbeitet worden sei.

Die Fabrikation des schwefels. Natrons wird beschrieben.

Die Condensation der Salzsäure wurde zuerst in grossen, flachen mit Wasser gefüllten Becken bewirkt, die in Blair's Fabrik 120000 Quadratfuss hatten, resp. noch haben und welche der Säuredampf in „flues“ passirt; sodann wurden Condensationsthürme gebaut, die mit Kohlenstücken gefüllt waren, auf welche ununterbrochen kaltes Wasser rieselte etc. Statt Kohle dienten auch poröse Steine. Neben Kälte und Wasser sind also Berührungsfläche und Zeit die eine vollständige Condensation ermöglichenden Umstände. Man hat die Condensation durch Combination von Thürmen so weit gebracht, dass die austretende Luft Silbernitratlösung beim Durchstreichen nicht mehr trübt. —

Auf die Ausführung in der Füllung der Thürme kommt Alles an: sie dürfen nicht zu lose und nicht zu fest gepackt sein, müssen genau vertical stehen, dürfen keinen zu starken Zug haben; der Wasserzufluss muss das rechte Maass halten, es müssen viele und kleine Ströme sein; das Gas darf ferner nicht im 2. Thurme von oben mit dem Wasser niedergehen, sondern muss auch dem 2. Thurme von unten her zugeleitet werden; es ist gut, wenn das Gas vorher gekühlt wird.

Die Eigenschaften der Salzsäure, physikalische und chemische, werden beschrieben. Ihre Wirkung auf die Vegetation, auf die Respiration u. s. w. Der aus einem Schornsteine entweichende Salzsäurenebel bewegt sich in schrägen Linien der Erde zu. Wirkung dess. auf den Geruchssinn: schon bei 0,0031 Proc. HCl gehalt wird der Geruch der Luft schon streng. Manche Inspectoren sind so geübt, dass sie noch 5 Proc. Salzsäuregehalt in dem aus einem Schornsteine entweichenden Rauche schätzen können.

Arbeit der Inspectoren. Dieselbe erfordert, die Zahl 95 Proc. HCl für die Condensation und 5 Proc. HCl für den Verlust immer im Auge zu behalten, also Registratur der fabricirten Mengen von Salz und Säure und Analyse derselben. Der Fächer- oder selbstwirkende Apparat ist ein solcher, der die aus dem Schornsteine abziehende Luft durch Silbernitrat-Lösung treibt und durch den Zug des Schornsteins selbst in Bewegung gesetzt wird. Er registrirt

selbst und auch in Abwesenheit des Inspectors das Quantum der durchgezogenen Luft an einem Uhrwerk, wie bei Gasuhren.

In der Luft der Fabriken, besonders an einzelnen Stellen, ist immer Salzsäuregas vorhanden, doch nie so viel, dass die Menschen dadurch in der Athmung belästigt würden. Diese Menge erreicht nicht ganz 1 Procent der producirten Salzsäure.

Der weisse Dampf der Sodafabriken ist ebenfalls eine Ursache von Beschwerden. Man versteht darunter denjenigen weissen Rauch, welcher aus den Zersetzungsöfen entweicht, in denen das schwefels. Natron mit Kalk und Kohle geglüht wird. Dieser weisse Rauch ist, ähnlich dem bei Hohöfen entweichenden und an der Gicht sich ansetzenden, eine Wolke fester Theilchen und besteht aus Kalkstäubchen und Silicatpartikelchen, die von der aufsteigenden glühenden Luft mit hinweggeführt werden, im Ansehen dem Salzsäurenebel ähnlich, aber geruchlos.

Ausgaben für die Condensation. Es hat sich herausgestellt, dass die Erhaltung und Verbesserung der Condensatoren etwa nur halb so viel kostete, als der durchschnittliche Schadenersatz betrug, der bei zu starkem Entweichen der Salzsäuredämpfe gezahlt werden musste.

Allgemeine Resultate der Alkali-Acte. Durch die, Anfangs 1864 eingeführte Inspection sind viele Fabrikanten überzeugt worden, dass sie viel mehr Salzsäure in die Luft entweichen liessen, als sie glaubten und meistens mehr als die erlaubte Menge. Sie machten sich nun eifrig an die Einrichtung guter Condensatoren, deren Kenntniss unter ihnen nichts weniger als allgemein war. Schon nach kaum $^3/_4$ Jahren waren die Anforderungen der Alkali-Acte überall erreicht. Die Vegetation der Umgebungen der Fabriken empfindet nach dem Ausspruche der Landwirthe die Wohlthat des Gesetzes offenbar: Rosen blühten wieder an Orten, wo vorher keine mehr gediehen und Fruchtbäume hatten nach langer Unterbrechung wieder angefangen, ihre Blüthen zu entfalten.

Zweiter Jahresbericht (für 1865).

Die Durchschnittsmenge des condensirten Salzsäuregases beläuft sich auf 99,1111 Proc., der Verlust also nur 0,8889 Proc., Verbesserung gegen 1864 um 0,3911 Proc. Von 500 Tons im Königreiche täglich entwickelter Salzsäure gehen 5 Tons

in die Luft; 5 Tons HCl gas = 15 Tons flüssiger Salzsäure des Handels (1 Ton = 20 engl. Centner = 2240 engl. Handelspfund = 2032,128 deutsche Handelspfunde.)

Die Gesammtentwickelung von 500 Tons HCl täglich (500 Tons = 10100 Centner) setzt voraus die Verarbeitung täglich von

16272 Ctr. Chlornatrium, mittelst
13744 „ conc. Schwefelsäure u. zur endlichen Gewinnung
von 14869 „ kohlens. Natron, oder von fast 3 mal soviel krystallisirter Soda.

Die ausgeführten Verbesserungen bestanden der Hauptsache nach in Vergrösserung der Kühl- und Condensationsräume, so wie in der allgemeineren Durchführung der Einrichtungen, welche das Gas aus dem 1. Condensationsthurme dem 2. ebenfalls von unten her zuführen, also dem einströmenden Wasser entgegen. Bestrafungen haben auch in diesem Jahre nicht stattgefunden, weil in den Fällen, wo zu grosser Verlust (in einem Falle 15 Proc. stattfand, sofortige Abhülfe geschaffen wurde und die Grösse des Verlustes dem Fabrikanten nicht bekannt gewesen war. Zuweilen liefen Klagen aus der Umgegend ein, obwohl die Inspection keinen grösseren Verlust als 3½ Proc. wahrnehmen konnte. Also hatte auch dieser noch geschadet, wie das Aussehen der Vegetation bewies. Die betreffenden Fabrikanten hatten desshalb ihre Condensatoren noch mehr verbessert und der Verlust beträgt jetzt nur 0,23 Proc. — Weitere Beispiele von begründeten und unbegründeten Klagen. — Specielle statistische Angaben über die absolute Grösse der Kühl- und Condensationsräume in Cubikfussen. — Angaben über den Gasverlust beim Herausnehmen der Sulfatladungen aus den Oefen. —

Erfurt, den 29. Dec. 1871.

E. Biltz.

C. Literatur und Kritik.

Die organische Chemie und die Heilmittellehre. Rede zur Feier des Stiftungstages des medicinisch-chirurgischen Friedrich-Wilhelms-Instituts und der medic.-chirurg. Akademie für das Militär, am 2. August 1871 gehalten von Aug. Wilh. Hofmann. Berlin 1871. Verlag von Aug. Hirschwald unter den Linden. 26 Seiten in gross. Octav.

Nach einer Charakterisirung der Kohlenwasserstoffe, welche mit ihren Abkömmlingen das Heer der organischen Verbindungen bilden, kommt der Herr Redner auf den Einfluss zu sprechen, den die Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie auf die Entwickelung der Arzneimittellehre geübt haben. Als erstes Beispiel dieses fördernden Einflusses führt er das blausäurehaltige Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser an. Schon 1782 entdeckte Scheele die Blausäure; aber erst im Anfange unseres Jahrhunderts ermittelte Dohm im Bittermandelwasser die Gegenwart derselben; erst Liebig und Wöhler machten (1837) den Vorschlag, statt jener unsicheren Wässer, deren Zusammensetzung so grossen Schwankungen unterworfen ist, eine Blausäure von bestimmtem, leicht ermittelbaren Gehalt in den Arzneischatz einzuführen.

Bahnbrechend in der neuen Richtung sind die Arbeiten von Sertürner, seine Entdeckung des Morphins; diejenigen von Pelletier und Caventou (Chinin und Cinchonin, Strychnin), von Robiquet (Kodeïn). Statt mechanischer Mischungen von unsicherer Wirkung (in den Opiumpräparaten, Chinarindentincturen und Extracten) stehen jetzt dem Arzte chemische Verbindungen von constanter Wirkung zu Gebote. In ähnlicher Weise darf er jetzt, nachdem ihm der Chemiker aus Digitalis purpurea und aus den verschiedenen Artemisiaarten die wirksamen Bestandtheile abgeschieden, statt der Infusionen und Extracte dieser Pflanzen das von seinen Beimengungen befreite Digitalin oder das prachtvoll krystallisirende Santonin im Zustande vollendeter Reinheit zur Anwendung bringen.

Von nicht geringerem Werth für die Heilmittellehre erweist sich die chem. Untersuchung der Wurzel von Valeriana officinalis. Es ist jetzt dem Arzte unbenommen, sowohl die Valeriansäure als das äth. Baldrianöl für seine Zwecke zu verwerthen.

Dem Aufgusse von Kaffee und Thee lässt sich jetzt das von Runge entdeckte Kaffeïn (Theïn) substituiren; statt der Galläpfeltinctur die chemisch reine Gerbsäure.

Kein Kraut, keine Blüthe, keine Frucht, in welchen nicht nach ähnlich wirkenden Principien geforscht würde!

Die Chemiker entdeckten das Veratrin, das Atropin; die nervenschmerztilgende, antifebrile Wirkung des ersteren, die pupillenerweiternde Kraft des letzteren werden von den Aerzten in der glücklichsten Weise ausgenutzt.

Redner wendet sich nun zu den Umbildungs- und Zersetzungsproducten der Pflanzen- und Thierstoffe.

In den dreissiger und vierziger Jahren ist ein grosser Theil der chem. Arbeiten der Erforschung des Alkohols gewidmet und es sind zwei Namen zumal, die Namen Liebig und Dumas, welche beim Rückblick auf jene Zeit in unserer dankbaren Erinnerung wiederklingen. In Gemeinschaft mit Peligot hat Dumas bereits dem Alkohole des Weins, dem Aethylalkohol, einen zweiten Körper von ganz ähnlichen Eigenschaften, den Holzgeist oder Methylalkohol an die Seite gestellt und schon beginnt den Chemikern die Ahnung aufzudämmern, dass sie in dem Methyl- und Aethylalkohol die Prototypen einer umfassenden Körperklasse, und in der That der wichtigsten Klasse der organischen Verbindungen in Händen haben. Nun beginnt die Jagd nach neuen Alkoholen, deren Eifer bis auf den heutigen Tag nicht erloschen ist; es sind zumal die Zuckerkörper, denen ja auch der Alkohol des Weines entstammt, bei deren Metamorphosen man neuen Alkoholen zu begegnen hofft.

Cahours gelingt es, aus dem Fuselöl des Kartoffelbranntweins einen neuen, dritten Alkohol zu isoliren und zu charakterisiren, den Amylalkohol. Wie der Methylalkohol unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln in Ameisensäure, der Aethylalkohol in Essigsäure übergeführt wird, so liefert der Amylalkohol Valeriansäure, deren Zink- und Wismuthsalz als werthvolle Heilmittel anerkannt sind.

Die von Scheele entdeckte Milchsäure, deren Eisenoxydulsalz im Arzneischatze eine wichtige Rolle spielt, ist erst seit der Zeit, nachdem der Chemiker die Methode gegeben hat, welche die fabrikmässige Darstellung derselben ertheilt, ein so oft angewendetes Mittel geworden.

Die Bernsteinsäure, von der Aepfelsäure nur durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterschieden, wird jetzt nach Dessaignes aus äpfelsäurehaltigem Vogelbeersaft (von Sorbus Aucuparia) durch Gährung bereitet.

Andeutungen über die Existenz der Benzoësäure gehen bis ins 14. Jahrh. zurück, aber erst seit den letzten Jahrzehnden des verflossenen Jahrh. ist ihre Natur mit Sicherheit erkannt. Ursprüngl. aus dem Benzoëharze dargestellt, gewinnt man sie heute auch durch Spaltung der 1829 von Liebig entdeckten Hippursäure, die nach Dessaignes Beobachtung sich in Glykokoll und Benzoësäure zerlegen lässt.

Ameisensäure erhält man jetzt durch Destillation der Oxalsäure (mit Glycerin).

Die merkwürdigen Eigenschaften des Glycerins haben demselben eine von Tag zu Tag vermehrte Anwendung in der Pharmacie verschafft. Es ist ganz eigentlich eine pharmaceutische Errungenschaft, denn es wurde 1783 von Scheele bei der Bereitung des Bleipflasters entdeckt; allein erst nachdem die Wissenschaft seine Natur festgestellt hat, erst nachdem die classischen Arbeiten Chevreul's über die Fette, deren Studium der berühmte Forscher 13 Jahre seines Lebens widmete, das Wesen des Verseifungsprocesses in seiner ganzen Einfachheit ent-

hüllt haben, kann die industrielle Gewinnung, wie der Fettsäuren, so des Glycerins mit Erfolg in Angriff genommen werden. Es ist unserer Zeit vorbehalten gewesen, Zeuge der grossen Umwälzung zu werden, welche die Technik der Fettkörper durch die Einführung der Wasserverseifung erfahren hat, eines Processes, dessen Conception ohne die moderne Entfaltung der organ. Chemie gar nicht denkbar gewesen wäre. Seit Einführung der Wasserverseifung ist das reine Glycerin einer der verbreitetsten Körper geworden. Das Studium seiner Metamorphosen hat dazu geführt, künstliches ätherisches Senföl darzustellen. Die Natur des natürlichen äth. Senföls war durch Will's schöne Untersuchungen aufgeklärt worden: als Schwefelcyanallyl stellte es sich neben das Schwefelallyl im äth. Knoblauchöl. Dieselbe Allylgruppe taucht plötzlich unter den Producten auf, welche aus den Spaltungsprocessen des Glycerins hervorgehen. Berthelot erhält aus Glycerin durch Einwirkung von Jodphosphor Jodallyl und bereitet daraus durch Reaction eines Schwefelcyanmetalles auf dasselbe äther. Senföl mit allen Eigenschaften, welche das in dem Organismus der Pflanze gebildete auszeichnen. Das ätherische Oel des Cochlearea officinalis (im Löffelkrautspiritus der Pharmaceuten verwerthet) ist als das Sulfocyanid des Butyls erkannt worden.

Der Redner wendet sich dann zu den neuen Heilmitteln, welche die chemische Untersuchung der Producte der trocknen Destillation geliefert hat. Zunächst zu dem von Reichenbach entdeckten Kreosot des Buchenholztheers und der von Runge aus dem Steinkohlentheeröle abgeschiedenen Carbolsäure. Dem Kreosot in ihrer Wirkungsweise gleichend, empfiehlt sich die Carbolsäure durch den Umstand, dass sie krystallinisch ist und im Allgemeinen sehr bestimmt ausgesprochene chemische Eigenschaften besitzt, mithin ohne Schwierigkeit rein erhalten und leicht auf ihre Reinheit geprüft werden kann, zumal wenn, wie dies in neuerer Zeit zum Oeftern geschieht, die prächtigen, von der Carbolsäure abstammenden phenolschwefelsauren Salze zur Anwendung kommen. Auch schöne Farbderivate liefert die Carbolsäure (z. B. das Corallin). Die Carbolsäure beansprucht als eines der wichtigsten Desinfectionsmittel die volle Beachtung des Arztes. Der Steinkohlentheer liefert ferner das Benzol (das Rohmaterial für die Anilinfarbenindustrie), das Anthracen (die erst eben noch neuerschlossene Quelle für die künstliche Bereitung der Krappfarbstoffe).

Das Collodium ist ebenfalls ein Kind der Forschung auf dem Gebiete der organ. Chemie. Seine Grundlage gehört zu den nitrirten Verbindungen, schlechtweg Nitroverbindungen genannt. Mit der Nitrocellulose kommt die Periode des Nitrirens, wo Alles was dem Chemiker in die Hände fällt, mit Salpetersäure behandelt wird. Mitscherlich nitrirte das Benzol und erhielt in dem Nitrobenzol (unter dem Phantasienamen Mirbanöl dem Parfumeur dienstbar) den ersten und zugleich wichtigsten Nitrokörper, der später der Ausgangspunkt für die Entfaltung der modernen Farbenindustrie geworden ist. Laurent nitrirt die Carbolsäure, die Nitroverbindung ders. ist die als gelber Farbstoff geschätzte Pikrinsäure.

Pelouze nitrirt das Stärkemehl und die Nitrostärke (auch als Xyloïdin bekannt) stellt ihre explosiven Eigenschaften dem Pyrotechniker zur Verfügung. Schönbein endlich nitrirt die Baumwolle und entdeckt die Schiessbaumwolle (das Pyroxylin), die eine Zeit lang selbst gegen das Schiesspulver in die Schranken tritt. In Aether gelöst, als Collodium, steht sie den Photographen und Wunden heilend dem Chirurgen zu Diensten.

Ein höchst wichtiges Umbildungsagens ist das Chlor. Ein Körper soll zum Sprechen gebracht werden, man behandelt ihn mit Chlor. Wir haben die Periode des Chlorirens, neben der des Nitrirens. Bei der Einwirkung dieses wasserstoffgierigen Elementes sieht Liebig den Alkohol sich in eine Reihe merkwürdiger Producte verwandeln, welche alle durch ihren Chlorgehalt ausgezeichnet sind. Unter ihnen ist eins, welches kurz zuvor bereits dem französ. Chemiker Sonbeiran flüchtig durch die Hände gegangen ist, das aber von Liebig zuerst der Analyse unterworfen wird. Es ist das Chloroform. In derselben Reaction begegnet der grosse Forscher — dem Chloral. Ende 1847, also erst 15 Jahre nach seiner Entdeckung wird das Chloroform zum ersten Male von James Simpson in Edinburg zur Anästhesirung des Menschen angewendet (nachdem schon im Anfange des Jahres 1847 Flourens gezeigt hatte, dass die Wirkung des Chloroformdampfs auf Thiere derjenigen des Aethers in jeder Beziehung ähnlich sei).

In der Untersuchung des im Jahre 1832 von ihm entdeckten Chlorals begegnet Liebig zuerst dem Chloroform. Seltsam, dass nahezu 40 Jahre verstrichen, ohne dass auch nur eine Ahnung von den merkwürdigen physiologischen Eigenschaften des Chlorals auftauchten. Schon 1832 zeigt Liebig, dass das Chloral in Gegenwart von Alkalien Wasser aufnimmt, um sich dann in Ameisensäure und Chloroform zu spalten. Erst im Jahre 1868 wirft Liebreich die Frage auf, in welcher Weise wird diese Spaltung der thierischen Oekonomie zu Gute kommen, wenn sie sich statt in der Retorte des Chemikers im Organismus des Thieres vollendete? Die Umbildung des Chlorals in Chloroform und Ameisensäure erfolgt in verdünntester Alkalilösung. Das Chloral ist löslich in Wasser, mithin leicht resorbirbar für den Organismus; nach der Resorption gelangt das Chloral in das alkalisch reagirende Blut. Hier ist in präcisester Form eine Frage an die Natur gerichtet; diese giebt darauf Antwort. Einen Maassstab für die schnelle Verbreitung des neuerkannten Heilkörpers giebt es, dass die ganze Menge des zwischen 1832 und 1868 für wissenschaftl. Zwecke dargestellten Chlorals schwerlich mehr als ein Kilogramm betragen haben mag; heute gehen aus den Fabriken Berlin's allein alltäglich mehr als 100 Kilogramm desselben hervor. Kein Arzt bezweifelt mehr, dass er im Chloral ein selten versagendes Mittel besitzt, mit dem er je nach der angewendeten Dosis Hypnose von verschiedener Intensität zu erzeugen vermag, dass also die Heilmittellehre aus den Händen der organ. Chemie eine der werthvollsten Gaben empfangen hat. Wenn es früher die Aufgabe des Chemikers war, die zahlreichen, von dem Arzte als wirksam erkannten Stoffe auf ihre Zusammensetzung zu untersuchen und diese wirksamen Bestandtheile zu ermitteln, so liegt es jetzt umgekehrt dem Arzte ob, die zahlreichen Körper, denen der Chemiker bei seinen Forschungen nach allgemeinen Gesetzen begegnet ist, auf ihre physiologischen Eigenschaften zu prüfen und je nach Befund für die Erreichung seiner Zwecke zu verwerthen.

Schliesslich gedenkt der Redner der Beobachtungen, wie seltsam die physiologischen Eigenschaften einer Verbindung sich modificiren können, wenn sie mit einem oder mehren Elementen zu einer complexen Verbindung zusammentritt. Als Beispiele werden Arsen, arsenige Säure, Arsenwasserstoff einerseits und Kakodylsäure und die Teträthylarsonium-Verbindungen andrerseits aufgeführt; ferner Brechweinstein und die Stibonium-Verbindungen; die wässrige Blausäure, das Formamid und Ammoniumformiat, und ihre methylirten Verbindungen. Je nach der Stelle, an welcher die Methylgruppe eintritt,

je nach der Art und Weise, wie sie sich in dem Molekul befestigt, entstehen 2 ganz verschiedene, aber gleichzusammengesetzte Körper, von denen der eine durch seinen erstickenden Geruch, namentlich aber durch die wohlgeminderten, aber keineswegs erloschenen giftigen Eigenschaften noch immer an die Blausäure erinnert, während der andere einen höchst aromatischen Geruch besitzt und nicht die mindeste schädliche Wirkung mehr auf den Organismus ausübt.

Schon hat sich die Forschung bemüht, die angedeutete Methode im Interesse der Heilmittellehre zu verwerthen, schon liegen umfassende Untersuchungen von Crum-Brown und Fraser vor über die Veränderungen, welche die physiologischen Eigenschaften des Strychnins, Brucins, Thebaïns, Kodeïns, Morphins und Nicotins erleiden, wenn diese Basen methylirt werden und Versuche im ähnlichen Sinne sind von Jolyet und A. Cahours über das Anilin und sein Methylderivat veröffentlicht worden. Aus diesen Versuchen erhellt unzweifelhaft, dass, während bei dem mit Morphin vergifteten Frosche Reflexkrämpfe erscheinen, die Wirkung der methylirten Base in motorischer Lähmung besteht; dass die tetanisirenden Eigenschaften des Strychnins, Brucins und Thebains in den Methylderivaten dieser Alkaloide nahezu erloschen sind, in denen nunmehr die eigenthümliche, die Endorgane der motorischen Nerven lähmende Kraft des indianischen Pfeilgifts, des Curarins, hervortritt. Der Redner schliesst seinen gediegenen Vortrag: „Es ist uns vielleicht vorbehalten, in der Heilmittellehre Zeugen einer ähnlichen Wandlung zu werden, wie sie sich in letzter Zeit noch unter unseren Augen in den tinctorialen Industrien bereits vollzogen hat. Die moderne Färberei verschmäht es mehr und mehr, den erwünschten Farbenton, wie ehedem, durch mechanische Mischung verschiedener Farbstoffe zu gewinnen; es ist derselbe Farbstoff, mit welchem sie je nach dem Ziele, das angestrebt wird, eine verschiedene aber scharf bestimmte chemische Veränderung vornimmt. Dieselbe Methylgruppe, welche die Blausäure ihrer giftigen Eigenschaften beraubt, vermag in den Farbstoffen Veränderungen hervorzurufen, deren Mannigfaltigkeit nicht grösser gedacht werden kann. Dem Rosanilin, welchem der Färber das in unseren Tagen zum ersten Mal geschaute, tief gesättigte Carmoisin verdankt, dem Rosanilin wird eine Methylgruppe aufgepfropft und schon ist das prächtige Roth in das reichste Violett übergegangen; mit dem Eintritt einer 2. und 3. Methylgruppe ist das Rothviolett Blauviolett und endlich Blau geworden; noch 2 Methylgruppen und wir sind bei dem saftigen Grün angelangt.

Ein solcher Umschwung in den Bestrebungen, wie er in der Färberei bereits eine vollendete Thatsache geworden ist, lässt sich auf dem Gebiete der Heilmittellehre kaum mehr als in ihren ersten Anfängen erkennen. Doch wird sie es als eine ihrer Zukunftsaufgaben betrachten müssen, die physiologische Wirkung, welche sie sucht, nicht mehr ausschliesslich durch mechanische Mischung in der Phiole des Apothekers, sondern durch den chemischen Umbau des Heilmolekuls selber zu erzielen. *H. L.*

A. v. Lösecke und F. A. Bösemann, Deutschlands verbreitetste Pilze oder Anleitung zur Bestimmung der wichtigsten Pilze Deutschlands und der angrenzenden Länder; zugleich als Commentar der fortgesetzten Prof. Büchner'schen Pilznachbildungen. 1. Bändchen. Die Hautpilze. Berlin, Th. Grieben. 8. 184 Seiten.

Dieses kleine Buch empfehlen wir allen denjenigen zum Studium, welche sich für die Pilzkunde und ganz besonders für die Bestimmung und Verwerthung der essbaren Pilze interessiren.

H.

A. v. Lösecke und F. A. Bösemann. Kryptogamen-Herbarium. 1. Lieferung: Filices, Lycopodiaceae, Equisetaceae.

Phanerogamen-Herbarium.

1. Lieferung: Gramineae. 2. Lieferung: Cyperaceae, Juncaceae. Hildburghausen. Selbstverlag.

In sauberer Ausstattung geht uns diese Pflanzensammlung zu, die wir allen Anfängern in der Botanik als ein sehr zweckmässiges Hülfsmittel zum Selbststudium empfehlen.

Das Kryptogamen-Herbarium enthält folgende Pflanzen:

Polypodium vulgare L.
" Phegopteris L.
Aspidium Filix mas Sw.
" spinulosum L.
Polypodium Robertianum Hoffm.*)
" Dryopteris L.
Asplenium Filix Femina Bernh.
" Ruta muraria L.
" Trichomanes L.
" septentrionale H.
Pteris aquilina L.
Cystopteris fragilis Bernh.
Blechnum Spicant Rth.
Botrychium Lunaria Sw.
Lycopodium clavatum L.
" inundatum L.
" annotinum L.
" complanatum L.
" Selago L.
Equisetum limosum L.
" palustre L.
" arvense L.
" silvaticum L.

---

*) Wir geben die Nomenklatur der Herren Verfasser.

An den uns vorliegenden Exemplaren ist die Bestimmung correct, wenn auch nicht immer dem neuesten Standpunkt entsprechend. Die Pflanzen sind vorzüglich gut getrocknet und sauber aufgeklebt.

H.

H. A. Weddell. Uebersicht der Cinchonen. Deutsch bearbeitet von Dr. F. A. Flückiger, Prof. an der Universität Bern. Schaffhausen und Berlin 1871. 8. 43 Seiten.

Eine Bearbeitung dieser Schrift von Weddell ist ein sehr glücklicher Gedanke des Herrn Professor Flückiger, welcher auf dem Felde pharmacognostischer Forschung sich bereits selbst einen bedeutenden Namen erworben hat. Um so verdienstvoller wird aber diese Bearbeitung, weil sie eine selbstständige und kritische ist.

Dem Werkchen sind sehr praktische Register beigefügt, nemlich eines, welches die Arten und Formen des Genus Cinchona enthält und eines über die Vulgärnamen der Rinden.

Auch die Literaturübersicht im Anhang unter der Ueberschrift: „Literarische Nachweise" ist sehr zweckmässig. Bei Citaten wird nemlich im Text einfach durch eine Ziffer auf diesen Literaturnachweis hingewiesen.

Nach einigen historischen Bemerkungen geht der Verf. auf eine Besprechung der Gattung Cinchona überhaupt ein.

Bei den echten Cinchonen springen die „Fruchtkapseln" von unten nach oben auf, bei den unechten umgekehrt. So nach der alten Anschauung von Klotsch, Endlicher u. A. Karsten sucht nachzuweisen, dass dieser Eintheilungsgrund irrig sei. Da aber die von Karsten, Howard und Weddell bezüglich abweichender Art des Aufspringens der Cinchonenfrüchte gemachten Beobachtungen an getrockneten Exemplaren gemacht wurden, so hält der letztgenannte dieselben nicht für maassgebend. Andere Kennzeichen der echten Cinchonen sind die „verfilzten Keulenhaare" der Corolla, der Duft der Blüthen etc.

Karsten lässt die Gattung Cinchona aus den drei Unterabtheilungen: Quinquina, Heterasca und Ladenbergia bestehen, während Weddell die letzten beiden von Cinchona ausschliesst und einer besonderen Gattung Buena als Subgenera einverleibt. Hierüber sind die Werke von Howard und Flückiger (Pharmacognosie) nachzulesen.

Es folgt eine tabellarische Uebersicht sämmtlicher Formen (Arten) der Gattung Cinchona nach Weddell's Begrenzung, mit Angabe der Synonyme.

I. Stirps Cinchonae officinalis.

Ramus A. Euofficinales.

1) C. officinalis L.
 α) Uritusinga How.
 β) Condaminea How.
 γ) Bonplandiana How.

Ramus B. Macrocalycinae.

2) C. Macrocalyx Pav.
3) C. lucumaefolia Pav.
4) C. lanceolata R. P.

Ramus C. Lancifoliae.

5) C. lancifolia Mut.
6) C. amygdalifolia Wedd.

II. Stirps Cinchonae rugosae.

Ramus A. Eurugosae.

7) C. pitagensis Wedd.
8) C. rugosa Pav.
9) C. Mutisii Lamb.
10) C. hirsuta R. P.

Ramus B. Pahudianae.

11) C. Carabagensis Wedd.
12) C. Pahudiana How.
13) C. asperifolia Wedd.
14) C. umbraculifera Pav.
15) C. glandulifera R. P.
16) C. Humboldtiana Lamb.

III. Stirps Cinchonae micranthae.

Ramus A. Scrobiculatae.

17) C. australis Wedd.
18) C. scrobiculata H. B.
19) C. peruviana How.
20) C. nitida R. P.

Ramus B. Eumicranthae.

21) C. micrantha R. P.

IV. Stirps Cinchonae Calisayae.

22) C. Calisaya Wedd.*)
23) C. elliptica nov. spec.

V. Stirps Cinchonae ovatae.

Ramus A. Succirubrae.

24) C. purpurea R. P.
25) C. rufinervis Wedd.
26) C. succirubra Pav.

Ramus B. Euovatae.

27) C. ovata R. P.
C. Palalba Pav.

Ramus C. Cordifoliae.

28) C. cordifolia Mut.
29) C. Tucujensis Karst.
30) C. pubescens Vahl.

---

*) Hier werden C. boliviana Wedd. und C. Josephiana als Varietäten aufgeführt.

Hierzu:

C. Pelletieriana Wedd.
C. obovata Pav.
C. viridiflora Pav.
31) C. purpurascens Wedd.
32) C. Chomelinua Wedd.
33) C. Barbacoensis Karst.

Auf die tabellarische Uebersicht folgt eine längere Reihe bedeutungsvoller, kritischer, erläuternder Bemerkungen.

Wir empfehlen jedem Pharmaceuten und Botaniker das kleine Werk auf das angelegentlichste.

H.

Dr. Wilhelm Ulrich. Internationales Wörterbuch der Pflanzennamen in lateinischer, deutscher, englischer und französischer Sprache. Zum Gebrauche für Botaniker, insbesondere für Handelsgärtner, Landwirthe, Forstbeflissene und Pharmaceuten. (Mit deutschem, französischen und englischen Titel). Leipzig. 1871.

Dieses Unternehmen ist offenbar von nur praktischem Werth. Es mag für den Handelsmann ganz bequem sein, ein Buch zum raschen Nachschlagen der Pflanzennamen zu besitzen. Der wissenschaftliche Werth des Werks ist, nach dem vorliegenden, 3 Druckbogen umfassenden Heft zu urtheilen, nur unbedeutend.

Ein derartiges streng wissenschaftlich gehaltenes Werk, welches wo möglich alle wichtigeren Sprachen umfassen müsste, würde übrigens einem wesentlichen Bedürfniss abhelfen und namentlich für den Pharmaceuten, wie für den Botaniker von grossem Werthe sein.

Aber auch bei seiner beschränkten Aufgabe hätte das obengenannte Werk einestheils wissenschaftlicher und anderentheils vollständiger behandelt werden sollen.

Was den ersten Punkt anlangt, so hätten unbedingt den lateinischen Namen die Autorennamen beigefügt werden müssen, denn ohne diese wird es gerade dem praktischen Fachmann ganz unmöglich gemacht, sich in dem Wust der Nomenclatur und Synonymik zurecht zu finden. Ferner werden oft zahlreiche deutsche Namen für eine und dieselbe Pflanze angegeben. Das kann nur verwirren, wenn man nicht zugleich die Gegend Deutschlands hinzufügt, in welcher dieser oder jener Name gebräuchlich ist, denn nur selten wird eine Pflanze an einem Ort mit zwei oder mehren Namen belegt.

Was die Vollständigkeit anlangt, so sei nur als Beispiel erwähnt, dass von der an Arten und Namen reichen, wegen der vielen essbaren und giftigen Formen so wichtigen Pilzgattung Agaricus nur wenige Vertreter genannt werden. *H.*

Erklärung.

Im Aprilheft 1871 des Archivs d. Pharmacie, II, 146, 96 befindet sich eine Verwahrung des Herrn J. von Liebig, Präsident der k. Akademie der Wissenschaften in München, den Gebrauch seines Namens bei Ankündigung der nach Vorschriften von ihm bereiteten Präparate betreffend.

Soweit diese „Erklärung" sich auf mich bezieht, habe ich nachstehende sachgemässe Darlegung zu geben.

Das von mir im Vacuum bereitete Malzextract ist nach einer Vorschrift dargestellt, welche der Initiative des Herrrn Geheimrath von Liebig ihre Entstehung verdankt. Aus diesem Grunde erachtete ich mich bei Einführung desselben in den Handel für berechtigt, dem nach Liebig'schen Principe dargestellten Präparate gleichfalls dessen Namen beizufügen.

Nach Kenntnissnahme der Erklärung des Herrn v. L. in den Annalen der Chemie vom 13. April 1870 habe ich sofort den Namen „Liebig" von den Etiquetten meines obigen Präparates verschwinden lassen.

Dasselbe gilt von den Präparaten, welche Combinationen von Malz-Extract mit Arzneistoffen sind.

In dieser Hinsicht ist demnach die Liebig'sche Erklärung gegenwärtig nicht sachentsprechend.

Liebig's Nahrungsmittel in löslicher Form (Extract der Liebig'schen Suppe) allein wurde bisher unter dem Namen Liebe-Liebig's N. M. von mir der Oeffentlichkeit übergeben. Durch das Schriftchen: „Suppe für Säuglinge von J. v. Liebig" (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn) ist der Name: „Liebig'sche Suppe" so populär geworden, dass man ein Extract dieser Suppe thatsächlich kaum anders benennen kann, als „Liebig's Suppenextract."

Es erschien mir indess bedenklich und Irrungen des Publikums provocirend, diesen Namen allein zu gebrauchen und ich fügte daher meinen eigenen Namen dem Präparate, und meinen Vor- und Zunamen jeder Annonce hinzu in der wohlmeinenden Absicht, grade das zu verhindern, was die vorliegende Erklärung präsumirt: „Das Publikum täuschen zu wollen!"

Meinerseits liegt nicht der mindeste Grund vor, den Namen: „Liebig" in der Bezeichnung meines Präparates und in den öffentlichen Anzeigen beibehalten zu wollen.

Dass ich dies auch in Hinsicht auf mein Präparat: Liebe-Liebig's Nahrungsmittel in löslicher Form thuen und hinfort dasselbe Liebe's Nahrungsmittel in löslicher Form bezeichnen werde, habe ich Herrn Präsident v. Liebig bereits angezeigt und derselbe beehrte mich in einer schätzbaren Zuschrift vom 21. Januar d. J. mit nachstehendem Schlusswort:

„Sie werden wohl im Auge behalten, dass ich in meiner Erklärung keineswegs gegen die Güte und Brauchbarkeit Ihrer Präparate aufgetreten bin, sondern darin einfach das Anrecht auf meinen Namen vertheidige, welches verletzt worden war." Ergebenst der Ihrige

J. v. Liebig.

Von der Ehrenhaftigkeit geehrter Redactionen, welche die Erklärung des H. von Liebig in ihre Spalten aufgenommen haben, darf ich vertrauensvoll erhoffen, dass sie auch dieser „Darlegung" die Aufnahme nicht versagen werden.

Dresden, Januar 1872.

J. Paul Liebe.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXCIX. Bandes drittes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Ueber den Babingtonit von Herbornseelbach in Nassau.

Von Dr. Carl Jehn in Geseke.

Bekanntlich wurde der Babingtonit entdeckt und benannt von Levy, welcher ihn auf einer dunklen Hornblende und einem damit verwachsenen Feldspath von Arendal auffand. Qualitativ wurde derselbe zuerst von Children untersucht, quantitativ von Arppe und Thomson. Die Analysen der beiden Letzteren weichen jedoch ganz bedeutend von einander ab, so dass beispielsweise Arppe 0,3% Al^2O^3 fand, Thomson dagegen 6,48%. Ich übergehe desshalb diese Analysen; um somehr als in beiden alles Eisen als Oxydul berechnet und das gleichzeitige Vorhandensein des Eisens als Oxyd übersehen worden ist. Auf die gleichzeitige Bestimmung des FeO und Fe^2O^3 nahm zuerst Rammelsberg Rücksicht (Dessen Mineralchemie S. 477). Derselbe ermittelte die relative Menge der beiden Oxyde des Eisens theils nach Fuchs, wodurch er 11,34% Fe^2O^3 fand, theils durch die Chamäleonprobe, welche in 2 Bestimmungen resp. 10,26% und 10,29% FeO ergab. Die Gesammtmenge des Eisens, auf Oxyd berechnet, wurde als Mittelwerth von 2 Analysen zu 22,4% Fe^2O^3 gefunden. Es müssen demnach, wenn 10,26% FeO vorhanden sind, 11% Fe^2O^3 in Rechnung gestellt werden, was mit der direkten Bestimmung ziemlich nahe übereinkommt.

Rammelsberg erhielt als Mittelwerth von 2 Analysen nachstehende Zahlen:

SiO^2	51,22 %.	
Fe^2O^3	11,00 „	
FeO	10,26 „	
MnO	7,91 „	Also keine Thonerde vorhanden!
CaO	19,32 „	
MgO	0,77 „	
K^2O / Na^2O	Spuren	
Glühverlust	0,44 „	
Summe	100,92 %.	

Hieraus berechnet derselbe für das Molekül des Arendaler Babingtonits folgende Zusammensetzung

$$9\left[\left\{\begin{array}{l}\frac{10}{17}\ CaO\\ \frac{4}{17}\ FeO\\ \frac{3}{17}\ MnO\end{array}\right\} SiO^2\right] + Fe^2O^3\,(SiO^2)3.$$

So etwa war der Stand der chemischen Literatur über den Babingtonit, als Herr Prof. Dr. G. vom Rath in der Sammlung des Herrn Ober-Postdirectors Handtmann ein als „Babingtonit von Herbornseelbach“ bezeichnetes Mineral bemerkte. Herbornseelbach war bisher unter den Fundorten des Babingtonits noch nicht genannt worden, und während G. vom Rath daran ging, den neuen Babingtonit in mineralogisch-krystallographischer Hinsicht zu untersuchen, hatte er die Freundlichkeit, mir im Januar vorigen Jahres einige Gramme zur qualitativ-quantitativ-chemischen Feststellung zu überlassen. Der Herbornseelbacher Babingtonit bestand aus grünlich-schwarzen Krystallen, die sich nur sehr schwer zu feinem Pulver zerreiben liessen, und hatte nach G. vom Rath 3,355 spec. Gew. bei 23° C. Die Untersuchung nahm ich im A. W. Hofmann'schen Laboratorium in Berlin vor. —

Eine qualitative Analyse ergab, dass genau alle diejenigen Stoffe darin enthalten waren, welche Rammelsberg im Arendaler Babingtonit bestimmt hatte. Bei der quantitativen Bestimmung kam es hauptsächlich darauf an, die Mengen von FeO und Fe^2O^3 mit Sicherheit festzustellen.

Zunächst wurde zur Bestimmung des Glühverlustes die gebeutelte, lufttrockne Substanz in einem Porzellanschiffchen in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase geschoben und eine Stunde lang im Kohlensäurestrome geglüht. Zwei Proben ergaben beziehungsweise 0,44 und 0,42%, also im Durchschnitt 0,43% Glühverlust.

Die geglühte Substanz wurde dann mit Kalium-Natriumcarbonat aufgeschlossen, mit HCl haltigem Wasser aufgenommen, und die SiO^2 nach der gewöhnlichen Methode abgeschieden.

Ebenfalls nach den bekannten Methoden wurden gefällt: das Eisen zunächst als basisches Ferriacetat, dann als Ferrihydrat und als Fe^2O^3 bestimmt; das Mangan durch Cl, geglüht zu Mn^3O^4 und als solches gewogen; der Kalk als Calciumoxalat, dieses über dem Gebläse in CaO verwandelt; die Magnesia endlich als Ammoniummagnesiumphosphat und in Magnesiumpyrophosphat übergeführt.

Drei Analysen ergaben folgende Resultate:

	I.			II.		
	1,3602	g.	Substanz:	0,6230	g.	Substanz:
SiO^2	0,6879	„	= 50,50%.	0,3130	„	= 50,24%.
Fe^2O^3	0,3440	„	= 25,25 „	0,1585	„	= 25,44 „
MnO	0,0446	„	= 3,26 „	0,0199	„	= 3,19 „
(Mn^3O^4	0,0480	„		0,0215	„)	
CaO	0,2651	„	= 19,53 „	0,1250	„	= 20,06 „
MgO	0,0200	„	= 1,46 „	0,0086	„	= 1,38 „
($Mg^2P^2O^7$	0,0560	„		0,0240	„)	
Glühverl.	0,0062	„	= 0,44 „	Nicht bestimmt.		

III.

	0,8816	g. Substanz:	
SiO^2	0,4460	„	= 50,58 %.
Fe^2O^3	0,2230	„	= 25,29 „
MnO	0,0282	„	= 3,22 „
(Mn^3O^4	0,0304	„)	
CaO	0,1775	„	= 20,13 „
MgO	0,0133	„	= 1,50 „
($Mg^2P^2O^7$	0,0370	„)	
Glühverl.	0,0037	„	= 0,42 „

Mittelwerth:

SiO^2	g.	= 50,44 %.
Fe^2O^3	„	= 25,33 „
MnO	„	= 3,22 „
CaO	„	= 19,90 „
MgO	„	= 1,45 „
Glühverl.	„	= 0,43 „
	Summe	= 100,77 %.

Hierdurch waren die Gesammtmenge des Eisens als Oxyd und sämmtliche andere Stoffe genügend festgestellt. Es galt nun, die relativen Mengen FeO und Fe^2O^3 und dadurch zugleich festzustellen, ob die, dem Arendaler Bab. gegenüber fehlenden Procente MnO etwa durch FeO vertreten seien. Als Aufschliessungsmethode wählte ich die Mitscherlich'sche mit H^2SO^4. Die gebeutelte Substanz wurde in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht und mit einem Gemische von 3 Vol. conc. H^2SO^4 und 1 Vol. Aq. übergossen. Die Röhre wurde zugeschmolzen, in ein eisernes Rohr geschoben und 3 Tage lang im Luftbade auf 200—220° C. erhitzt. Jedoch ohne Resultat. Die Röhre wurde sodann vorsichtig aufgeschmolzen und noch soviel Wasser hinzugefügt, dass sich dasselbe zur H^2SO^4 im Verhältnisse von 4 : 3 befand. (In dieser Concentration soll nach Rose-Finkener die Schwefelsäure am geeignetsten zum Aufschliessen sein.) Die Erhitzung wurde auf 280 bis 300° C. gesteigert und 3 Wochen lang durchschnittlich täglich 10 Stunden auf dieser Höhe erhalten. Nur eine sehr geringe Menge SiO^2 war abgeschieden, welche jedoch wahrscheinlich von dem sehr bedeutend angegriffenen Glase herrührte. Der Bab. wird demnach von H^2SO^4 nicht aufgeschlossen. Ich schloss denselben nunmehr mit HF in einer Kohlensäure-Atmosphäre auf, welche Operation glatt und vollkommen befriedigend verlief. Das FeO titrirte ich mit Chamäleonlösung und erhielt in zwei Versuchen beziehungsweise 7,47 und 7,51 %, also im Durchschnitt 7,49 % FeO.

Berechnet man den für FeO gefundenen Werth auf Fe^2O^3 und zieht die so erhaltene Zahl von der Gesammtmenge des Fe^2O^3 ab, so resultiren 17,01 % Fe^2O^3.

$$7{,}49\,\%\ FeO = 8{,}32\,\%\ Fe^2O^3,$$
$$25{,}33\,\% - 8{,}32\,\% = 17{,}01\,\%\ Fe^2O^3.$$

Die Zusammensetzung der von Rammelsberg (Arendal) und mir (Herbornseelbach) untersuchten Babingtonite ist demnach folgende:

	Arendal.	Herbornseelbach.
SiO^2	51,22 %.	50,44 %.
Fe^2O^3	11,00 „	17,01 „
FeO	10,26 „	7,49 „
MnO	7,91 „	3,22 „
CaO	19,32 „	19,90 „
MgO	0,77 „	1,45 „
Glühverlust	0,44 „	0,43 „
	100,92 %.	99,94 %.

Es treten demnach im Babingtonit von Herbornseelbach die Monoxyde im Verhältnisse zum Sesquioxyde gegen den Babingtonit von Arendal bedeutend zurück.

Berechnet man die für die Basen gefundenen Werthe auf Silicate, so erhält man folgendes Resultat:

$Fe^2(SiO^3)^3$	= 36,15 %.
$FeSiO^3$	= 13,73 „
$MnSiO^3$	= 5,94 „
$CaSiO^3$	= 41,22 „
$MgSiO^3$	= 3,62 „
	100,66 %.

Aus diesen Werthen berechnet sich, ohne dass man in zu bedeutende Fehler verfällt, für das Molekül des Herbornseelbacher Babingtonits nachstehende Formel:

$$5\left\{\begin{array}{l}\frac{12}{60}\ FeSiO^3\\ \frac{5}{60}\ MnSiO^3\\ \frac{39}{60}\ CaSiO^3\\ \frac{4}{60}\ MgSiO^3\end{array}\right\} + Fe^2(SiO^3)3.$$

Dieser theoretischen Formel würde folgende Zusammensetzung des Babingtonits entsprechen:

	Theorie.	Versuch.
$Fe^2(SiO^3)^3$	36,29 %.	36,15 %.
$FeSiO^3$	14,09 „	13,73 „
$MnSiO^3$	5,87 „	5,94 „
$CaSiO^3$	40,23 „	41,22 „
$MgSiO^3$	3,52 „	3,62 „
	100,00 %.	100,66 %.

Mit Ausnahme des beim Versuche etwas höher gefundenen Kalks ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen eine vollkommen genügende, um obige Molecularformel höchst wahrscheinlich zu machen.

Eine interessante Reaction.

Von Demselben.

Allgemein bekannt ist die Liebig'sche Nachweisung des Nickels mit Cyankalium; minder allgemein bekannt dürfte jedoch die genaue Theorie des ziemlich verwickelten Vorganges bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobalt sein. Ich glaube desshalb, wenigstens einigen Lesern des Archivs durch Mittheilung derselben einen kleinen Dienst zu erweisen.

Löst man den Niederschlag von Kobaltsulfid und Nickelsulfid in Königswasser und setzt dann KCy zu, so bildet sich zunächst $NiCy^2$ und $CoCy^2$. Das Nickelcyanid verbindet sich mit zwei Molekülen Cyankalium zu $2KCy, NiCy^2$, ebenso das Kobaltcyanid zunächst zu $2KCy, CoCy^2$. Bei letzterem schrei-

tet jedoch die Umsetzung weiter, indem sich Kobaltidcyankalium bildet = K^6, Co^2Cy^{12}.

$2(2KCy, CoCy^2) + 4KCy + 2H^2O = K^6Co^2Cy^{12} + 2KHO + H^2$.

(Die hierbei eintretende Wasserstoffentwicklung lässt sich zeigen, wenn man mit grösseren Mengen in einem Kolben operirt.)

Die vorhandene HCl wirkt nunmehr auf beide obige Verbindungen nach folgendem Reaktionsschema:

1) $3(2KCy, NiCy^2) + 6HCl = 6KCl + 6HCy + 3NiCy^2$.

2) $K^6Co^2Cy^{12} + 6HCl = 6KCl + H^6Co^2Cy^{12}$ letztere = Kobaltidcyanwasserstoffsäure.

Die Kobaltidcyanwasserstoffsäure wirkt auf das Nickelcyanid, sich mit demselben umsetzend in Cyanwasserstoffsäure und Kobaltidcyannickel.

$$3NiCy^2 + H^6Co^2Cy^{12} = 6HCy + Ni^3Co^2Cy^{12}$$

als Niederschlag. Ist Kobalt im Ueberschusse, so bleibt natürlich überschüssige $H^6Co^2Cy^{12}$ in Lösung; ist dagegen Nickel im Ueberschusse, so fällt ein Theil als $NiCy^2$ nach der einfachen Gleichung:

$$2KCy, NiCy^2 + 2HCl = 2KCl + 2HCy + NiCy^2,$$

ein Theil als $Ni^3Co^2Cy^{12}$ nach obiger Gleichung. Bei einem Ueberschusse von Nickel ist demnach in der vom Niederschlage $NiCy^2$ und $Ni^3Co^2Cy^{12}$ abfiltrirten Flüssigkeit kein Kobalt mehr vorhanden, da alles zur Bildung von Kobaltidcyannickel verwendete wurde.

Chemische Zusammensetzung eines Cementsteines.

Von Dr. E. Reichardt, Prof. in Jena.*)

Ein in hiesiger Nähe in grosser Masse zur Cementfabrikation benutzter Kalkstein wurde zur Untersuchung eingesendet und hat die Veröffentlichung der Resultate vielleicht insofern Interesse, als verhältnissmässig noch wenig derartige Analy-

*) Als Separatabdruck aus Dingler's polytechn. Journal, 1. Maiheft 1871, Bd. 200, S. 219, vom Hrn. Verfasser erhalten. Hier nur im Auszuge mitgetheilt. *H. L.*

sen bekannt gegeben sind, auch gewöhnlich ganz besondere Bestandtheile in derartigen Gesteinen von dem technischen Publikum geahnt werden.

Der Stein war von grauer, dunkler Farbe, thonigem Geruch und zeigte einige Reste versteinerter Fischzähne, wie eingesprengten Schwefelkies. Den hiesigen Vorkommnissen entsprechend, gehörte derselbe zu dem Keuper, welcher gewöhnlich dolomitische Kalksteine enthält.

100 Theile dieses Cementsteines enthalten:

Kohlens. Kalk	$= CaO, CO^2$	49,84	89,07 Proc. in HCl löslich.
„ Magnesia	$= MgO, CO^2$	26,96	
Schwefels. Kalk	$= CaO, SO^3$	0,34	
Eisenoxyd	$= Fe^2O^3$	3,83	
Eisenoxydul	$= FeO$	4,17	
Manganoxydul	$= MnO$	0,22	
Natron	$= NaO$	0,40	
Kali	$= KO$	0,35	
Kieselerde	$= SiO^3$	2,96	
Kiesels. Kali	$= KO, SiO^3$	0,26	11,11 Proc. in HCl unlöslich.
„ Natron	$= NaO, SiO^3$	0,47	
„ Magnesia	$= MgO, SiO^3$	0,46	
„ Kalk	$= CaO, SiO^3$	2,01	
„ Eisenoxyd	$= Fe^2O^3, SiO^3$	0,95	
„ Thonerde	$= Al^2O^3, SiO^3$	3,04	
	Sand	3,26	
	Wasser	0,66	
	Summe	100,18.	

Kohlens. Kalk und kohlens. Talkerde gewähren fast genau das Verhältniss von $2(MgO, CO^2) + 3(CaO, CO^2)$.

Die oben erwähnte Beimischung von Schwefelkies, welcher in Krystallen und theilweise dendritenartig eingesprengt war, betrug äusserst wenig; eine besondere Bestimmung des Schwefelgehaltes, ausser der Schwefelsäure ergab 0,1 Proc. $S = 0,175$ Proc. FeS^2. Phosphorsäure und Chlor waren nicht vorhanden.

Ueber Eigenschaften, Prüfung und Nachweisung einiger häufig verkommenden fetten Oele des Pflanzenreichs.

Von G. Glässner, Apotheker in Cassel.

Zu den schwierigsten Aufgaben eines Apothekers und Chemikers gehört die Untersuchung der fetten Oele. Im Aussehen und specifischen Gewicht sehr ähnlich, zeigen diese Stoffe auch bei oberflächlicher chemischer Untersuchung nur geringe Unterschiede, und lassen den Untersuchenden, namentlich wenn er Gemische der Oele vor sich hat, über die wahre Natur derselben häufig im Zweifel. Und doch ist es nicht nur für den Apotheker, sondern namentlich auch für das Publikum, gar häufig von höchster Wichtigkeit, die Reinheit irgend eines Oeles unzweifelhaft festzustellen.

Viele Millionen von Thalern werden im Handel mit fetten Oelen jährlich umgesetzt, und es ist nicht gleichgültig, ob ein zu einem hohen Preise eingekauftes Oel rein ist, oder ob man ihm in betrügerischer Absicht werthlose Stoffe zugesetzt hat, um seine Masse zu vermehren. Ja, häufig enthalten die Oele sogar wirkliche Gifte, und nicht selten kommen Erkrankungen vor, hervorgerufen durch den Genuss kupferhaltigen Oliven- oder Rüböls. Von wem aber könnte wohl das Publikum mit grösserem Rechte eine genaue Kenntniss der Prüfung dieser Oele erwarten, als gerade vom Apotheker. Er selbst ist ja Handeltreibender, und es lässt sich von ihm wohl nicht annehmen, dass er, gleich manchem Kaufmann, sein Provencer-Oel allein durch Schütteln und Beobachtung der aufsteigenden Luftblasen auf Verfälschung mit Mohnöl prüft. Wenn ich mir nun gestatte, in Folgendem eine kurze Darlegung der Prüfungsmethoden zu versuchen, welchen ich fette Oele bei eigenem Bedarfe und auch bei chemischen Untersuchungen zu unterwerfen pflege, und welche zum grossen Theile durch eigene Beobachtungen hervorgerufen oder bestätigt sind, so glaube ich einem Theile der Herren Collegen hiermit einen immerhin nicht unwesentlichen Dienst zu erweisen.

Die fetten Oele des Pflanzenreichs sind ungemein verbreitet und finden sich, in besonderen Zellen eingeschlossen, in einer grossen Menge von Samen und Früchten. Behufs Gewinnung der Oele werden die einschliessenden Zellgewebe gehörig zerkleinert und entweder durch Pressen, oder durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff oder Canadol ölfrei gemacht. Von letzteren Substanzen werden die Oele dann durch Destillation befreit. Solche Oele, welche zum Brennen dienen sollen, werden durch Schwefelsäure von dem sie verunreinigenden Schleime befreit, stark gefärbte Oele können durch Einwirkung des Lichtes oder der schwefligen Säure, oder der Chromsäure gebleicht werden. Auch Lösungen von übermangansaurem Kali werden zu demselben Zwecke gebraucht.

Die fetten Oele sind Gemenge von Glyceriden der fetten Säuren und Oelsäuren. Sie sind meist flüssig, specifisch leichter als Wasser und in diesem fast unlöslich. Leicht löslich sind sie in Aether, Chloroform und ätherischen Oelen, schwerlöslich in Alkohol, mit alleiniger Ausnahme des Ricinusöles. Sie vermögen Schwefel und Phosphor zu lösen. Werden fette Oele mit Aetzalkali-Lösung geschüttelt, so findet eine Zerlegung statt, indem sich die fetten Säuren und Oelsäuren mit dem Alkali verbinden und Glycerin ausgeschieden wird (Seifenbildung). Auch andere Metalloxyde wirken auf fette Oele ein und bilden mit ihnen mehr oder weniger feste Verbindungen, die Pflaster. Erhitzt bis auf ungefähr 300° C. verflüchtigen sie sich unter Zersetzung. Die Säuren werden frei, während das Glycerin an freier Luft bekanntlich nicht unzersetzt flüchtig, Dämpfe von Acroleïn ausstösst, leicht erkennbar durch den stechenden Geruch. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Oele, tritt mit der Basis zu Glycerinschwefelsäure zusammen und macht die Fettsäuren frei. NO^5, Cl, Br, J bilden Substitutionsproducte. Auf Papier hinterlassen fette Oele einen Fleck, der selbst beim Erwärmen nicht verschwindet.

An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und werden allmählig dickflüssiger. Auf diese ihre Eigenschaft gründet

sich die Eintheilung der fetten Oele in solche, die allmählig ganz austrocknen und in solche, die nur schmierig und zähe, nie aber, selbst nicht in dünner Schicht, zu einer festen Masse werden. Erstere finden daher Verwendung zu Firnissen und Anstrichfarben. Die nicht trocknenden Oele nehmen mit der Zeit einen unangenehmen ranzigen Geruch und Geschmack an. Dieses Ranzigwerden ist eine wahre Gährung, welche durch Gegenwart von fäulnissfähigen Stoffen, wie Schleim und Eiweiss, befördert wird, und in Folge deren neben anderen Producten auch fette Säuren entstehen.

Nicht trocknende Oele.

Solche Oele lassen sich durch die Elaïdinprobe erkennen. Werden vier Theile Oel und zwei Theile NO^5 von 1,20 spec. Gew. in ein Reagensglas gegossen und wird hierzu ein halber Theil Kupferspäne gesetzt, so entwickelt sich schon in der Kälte salpetrige Säure und diese bewirkt, ohne selbst verändert zu werden, eine Umwandlung der Oelsäure ($C^{36}H^{34}O^4$) in die isomere Elaïdinsäure, eine feste, weisse Masse, welche erst bei + 45° schmilzt, und unverändert flüchtig ist. Ist die angewendete Salpetersäure concentrirter, so findet die Entwickelung der salpetrigen Säure in so stürmischer Weise statt, dass häufig die Flüssigkeit aus dem Glase herausgeschleudert wird. Auch beim Mischen gleicher Volume Oel und rother rauchender Salpetersäure tritt die Elaïdinreaction ein. Die wichtigsten nicht trocknenden Oele sind:

1) Das Mandelöl, spec. Gewicht = 0,917 bis 0,920; wird aus den Samen von Amygdalus communis gepresst.

Klar, dünnflüssig, schwach hellgelb. Geschmack angenehm mild. Fast geruchlos, erstarrt erst bei — 20°. Löslich in 60 Theilen Alkohol, enthält fast nur Oleïn und etwas sog. Margarin. Darf nicht ranzig riechen.

Als Verfälschungen werden aufgeführt: Mohnöl, Baumwollsamenöl, Erdmandelöl, Schmalzöl, Sesamöl, Provenceröl.

Die Elaïdinprobe giebt bei reinem Oel nach 3—4 Stunden eine weisse oder schwachgelbliche Masse. Rothe Färbung derselben deutet auf Sesamöl. Ist die Masse von Oelstreifen oder Tropfen durchsetzt, so sind trocknende Oele vorhanden.

Fünf Tropfen Oel, mit einem Tropfen HO, SO^3 gemischt, werden trüb und gelblich, nie aber dunkel gefärbt. 5 Volume Oel mit einem Volum Kalilauge von 1,34 geschüttelt, geben ein weisses Liniment. Gleiche Volume rothe rauchende Salpetersäure und Oel zeigen an der Berührungsstelle eine schmale, hellgrüne Zone, welche selbst in der Elaïdinmasse noch bleibt, bei Gegenwart von nur wenig Olivenöl indess hellblaugrün wird, und sich weit nach obenzu ausdehnt. 8 Theile Oel und ein Theil Chlorkalk nebst etwas Wasser zusammengerieben geben ein Liniment, aus dem sich das Oel sehr bald wieder abscheidet (Unterschied von Mohnöl.)

2) Olivenöl, spec. Gew. = 0,910;

aus den Früchten von Olea europaea gewonnen.

Blassgelblich oder farblos. Geruch und Geschmack angenehm. Besteht hauptsächlich aus sogen. Margarin und Oleïn. Einige Grade über Null scheidet sich ersteres krystallinisch aus und bewirkt dadurch das Erstarren des Oeles.

Das Olivenöl wird bei der Elaïdinprobe nach etwa 2 Stunden trübe und nach 6 Stunden fest und weiss.*) Beim Umrühren zerbröckelt die Masse, die bei Gegenwart von $^1/_{20}$ Mohnöl talgartig, mit $^1/_{10}$ von diesem Oele kaum fester als Schmalz sein würde. Das Erstarren der Elaïdinmasse

---

*) Nach Knapp wird ein Gemenge von einem Theil Untersalpetersäure mit 33 Theilen Olivenöl fest in 70 Minuten.
„ 50 „ „ „ „ 78 „
„ 100 „ „ „ „ 130 „
„ 400 „ „ „ „ gar nicht mehr.

beginnt nach Soubeiran mit reinem Oele nach 43—59 Minuten, bei Gegenwart von Mohnöl oft erst 30 Minuten später. —

10 Theile Oel, mit einem Theile Ammoniak geschüttelt, geben ein dickes Liniment, während Mohnöl unter gleichen Umständen eine bröckliche Masse bilden würde. Gleiche Volume rothe rauchende Salpetersäure und Oel zeigen an der Berührungsstelle einen prachtvoll blaugrünen Ring, der nach obenzu allmählig blasser wird.

5 Theile Olivenöl und ein Theil Kalilauge von 1,34 spec. Gew. bilden ein Liniment von der Farbe des Oeles.

Als Verfälschungen werden angegeben: Rüböl, Leinöl, Mohnöl, Madiaöl, Baumwollsamenöl.

Trocknende Oele lassen sich bei der Elaïdinprobe leicht erkennen. Aetherische Oele, welche dem gewöhnlichen Baumöl zuweilen zugesetzt werden, um den Eingangszoll niedriger zu machen, schwimmen auf der Elaïdinmasse unverändert. Sesamöl würde diese roth färben. Schmalzöl erstarrt 4—5° früher als Olivenöl. Hauchecorne giebt zur Erkennung des reinen Olivenöles folgende Reaction an:

Werden 3 Theile Olivenöl mit einem Gemisch von 3 Theilen Salpetersäure von 40° und einem Theil Wasser im Dampfbade erwärmt, so wird reines Oel klarer und hellergelb. War das Oel mit Samenöl verfälscht, so färbt sich das Gemisch roth.

Während das Puglieser oder Gallipoliöl gelb und klar ist, hat das Calabreser Oel häufig eine grünliche Farbe, die durch Zusatz von Farbstoffen, aber auch durch Kupfergehalt hervorgebracht sein kann. Die Nachweisung des Kupferoxyds im Olivenöl ist in vielen Fällen nicht ganz leicht. Ist die Menge des gelösten Kupferoxyds gross, so möge man einen blanken eisernen Spatel in das Oel legen, etwas Salzsäure zufügen und im Wasserbade 3 bis 4 Stunden erwärmen.

Auch durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure lässt sich ein Theil des Kupferoxyds dem Oel eentziehen. Die wässerige Flüssigkeit wird dann durch ein angefeuchtetes

Papier filtrirt, zur Trockne verdampft, geglüht, das Kupferoxyd aus der Asche mit Salzsäure aufgenommen und durch Ammoniak, Schwefelwasserstoff oder Ferrocyankalium nachgewiesen. Aber alle diese Proben geben, da das Kupferoxyd an organische Säuren gebunden war, keineswegs stets ein sicheres Resultat. Zur quantitativen Bestimmung des Kupferoxyds halte ich folgendes von mir selbst mehrfach angewandtes Verfahren für geeignet. Eine gewogene Menge Oel wird mit chemisch reiner Salzsäure übergossen, über der Spirituslampe zum Kochen erhitzt und chlorsaures Kali in kleinen Portionen zugesetzt. Das Oel zersetzt sich allmählig und bildet nach einiger Zeit eine schaumige, in der Kälte fest zusammenbackende Masse. Man filtrirt, stumpft in der wässrigen Lösung die Säure theilweise ab und leitet unter stetem gelinden Erwärmen Schwefelwasserstoff ein. Der entstandene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt.

Die bei der ersten Filtration zurückgebliebene Masse wird geglüht, aus der Asche das Kupferoxyd mit Säuren aufgenommen und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Beide Niederschläge von Schwefelkupfer werden alsdann vereinigt und quantitativ bestimmt.

Etwas einfacher ist es, das verdächtige Olivenöl mit starker Aetzlauge zu verseifen, die Seife durch Salzsäure zu zerlegen, die Salzlösung durch Filtration von den Oelsäuren zu befreien und im Filtrate das Kupfer nachzuweisen. Indess halte ich diese Methode für weniger sicher als die vorhergehende.

Bleioxyd lässt sich (nach Hager) durch Schütteln mit verdünnter Essigsäure aus dem Oele ausziehen und durch Schwefelsäure nachweisen.

3) Rüböl, spec. Gew. = 0,910.

Aus den Samen von Brassica Napus, Br. campestris u. a. durch Pressen gewonnen. Das frisch gepresste Oel ist von gelber bis gelbgrüner Farbe, ziemlich dickflüssig.

Nur das zum Brennen benutzte Oel wird mit Schwefelsäure raffinirt, enthält also keine Schleimbestandtheile, während diese bei dem Speiseöle noch vorhanden sind. Das Rüböl ist fast reines Oleïn*) und liefert beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser ein schmieriges Pflaster. Reines Rüböl liefert beim Schütteln mit $^1/_5$ Volum Kalilauge von 1,34 eine weisse Masse, bei der Elaïdinprobe wird das Oel nach etwa 5 bis 6 Stunden fest.

Als Verfälschungen werden angegeben: **Leinöl**, **Hanföl** und **Thran**. Bei Gegenwart von Leinöl wird das Liniment mit Kalilauge **grünlich** und färbt sich, zum Kochen erhitzt, **gelbbraun**. Bei Gegenwart von **Thran** würde in letzterem Falle eine rothe Färbung eintreten, Hanföl ein braunes und starres Liniment liefern. Schon eine geringe Menge Thran lässt sich durch Zusatz eines Tropfens **Schwefelsäure** nachweisen. Der Säuretropfen zertheilt sich in dem Oele sogleich in fadenförmige Streifen, welche in wellenförmiger Bewegung nach dem Boden zulaufen, und erst roth, später schwarz gefärbt sind. Mit gleichen Volumen Schwefelsäure versetzt, färben sich Rüböl und Hanföl **dunkelgrün**. Noch $^1/_{1000}$ Thran soll beim Zusatz von etwas syrupartiger Phosphorsäure durch eine aus Roth in Schwarz übergehende Färbung erkannt werden. Giebt man 15 Tropfen Rüböl in eine Porzellanschale und lässt einen Tropfen Schwefelsäure hinzufallen, so bildet sich um die Säure ein **grünblauer Hof mit braunen Streifen**. Mit gleichen Volumen rother rauchender Salpetersäure versetzt, bildet sich bei reinem Oele an der Berührungsstelle eine braunrothe, nach unten zu grünlich auslaufende Zone. Sollte von der Raffination her noch Schwefelsäure dem Oele anhaften, so lässt sich diese auf folgende Art nachweisen.

---

*) **Reines Oleum Napi depurat.**, am 23. Juli 1868 aus der hiesigen Hofapotheke des Dr. R. **Mirus** entnommen, finde ich heute bei einer Lufttemperatur von 0° Cels. **vollständig butterartig** erstarrt; kann demnach nicht reines Oleïn sein.

Jena, den 29. Dec. 1871. *H. Ludwig.*

Gleiche Volume Oel und chemisch reine concentrirte Sodalösung werden tüchtig geschüttelt, etwas Kochsalzlösung zugesetzt und abermals geschüttelt. Ist das Oel säurefrei, so steigt es nach einigen Minuten Ruhe empor und sammelt sich oben an. Ist es dagegen säurehaltig, so bildet sich sogleich eine weisse, je nach dem Säuregehalte mehr oder weniger consistente Emulsion. Die Sodalösung muss indess ganz frei von Aetzalkali sein, da letzteres auch mit säurefreiem Oele eine Emulsion bildet.

4) Sesamöl, spec. Gewicht = 0,923;

wird aus den Samen von Sesamum orientale gewonnen.

Gelbes, bis hellbraungelbes, nicht unangenehm riechendes Oel, das bei — 5° erstarrt und fast nur aus Oleïn besteht. Mit Bleioxyd und Wasser gekocht, giebt es ein schmieriges Pflaster.

Werden gleiche Volume des Sesamöles und eines abgekühlten Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure in Berührung gebracht, so entsteht eine blaugrüne Mittelzone. Durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelkohlenstoff wird die Färbung noch schöner grün und hält sich länger. Bei der Elaïdinprobe wird das Oel fest und gelblich bis roth gefärbt. Die Nachweisung des Sesamöls in Gemischen mit andern Oelen ist an den betreffenden Stellen angegeben.

5) Palmöl,

wird aus den grünen Schalen von Elaïs guyanensis gewonnen.

Gelb, schmilzt bei + 27°, besteht vorzugsweise aus sogen. Margarin und Oleïn. Wird leicht ranzig und ist dann schwerer schmelzbar. Durch Erhitzen bei Zutritt von Luft lässt es sich entfärben. Mit Aetzalkali bildet es eine gelbe Seife.

6) Sogenanntes Schmalzöl.

Lässt sich nach Ihlo dadurch bereiten, dass 32 Theile Rüböl mit einem Theile feingepulverter Kartoffelstärke im

Sandbade erhitzt werden, bis ein süsslicher Geruch auftritt. Nach dem Erkalten, Absetzen und Filtriren erhält man ein klares, gelbliches, angenehm süsslich riechendes und schmeckendes Oel, das bei + 6 bis 8° C. erstarrt*) und sich zur Anfertigung von wohlriechenden Oelen eignet.

Trocknende Oele.

Bleiben solche längere Zeit in Berührung mit der Luft, so absorbiren sie Sauerstoff, werden immer dicker und trocknen schliesslich ganz ein. Im Gegensatz zu den nicht trocknenden Oelen wird diese Oxydation durch Gegenwart von Schleim oder Eiweiss verzögert und trocknen daher die Oele um so rascher, je vollständiger man solche Stoffe daraus entfernt.

Durch Zusatz von Metalloxyden, wie Zinkoxyd, Bleioxyd wird das Austrocknen noch beschleunigt. Sie finden Verwendung zu Firnissen und Anstrichfarben. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf trocknende Oele entstehen unter anderen Kork- und Pimelinsäure. Die Elaïdinreaction tritt indess, da Leinölsäure durch salpetrige Säuren nicht fest wird, nicht auf. Die Zusammensetzung dieser Säure, die auch im Mohnöl vorkommt, ist $C^{32}H^{28}O^{4}$.

Alle trocknenden Oele, mit Bleioxyd und Wasser gekocht, geben schmierige Pflaster, die jedoch mit der Zeit austrocknen.

1) Leinöl, spec. Gew. = 0,930;

wird aus den Samen von Linum usitatissimum gewonnen.

Grünlich gelb, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Dickflüssig. Wird erst bei — 16 bis 20° fest. Mit salpetriger Säure versetzt, färbt es sich roth. Mischt man gleiche Volume Oel und rothe, rauchende Salpetersäure in einem Reagensglase, so färbt sich das Gemisch erst grün, dann nach oben zu roth. Oft ist die Reaction so heftig, dass die Flüssigkeit zum Glase herausgeschleudert wird. Werden

*) Dieses Erstarren stimmt mit einem reichlichen Gehalte an Palmitin. *H. L.*

5 Volume Oel mit einem Volum Kalilauge von 1,34 kräftig geschüttelt, so bildet sich ein grünlich gelbes Liniment, welches beim Kochen gelbbraun und flüssig wird. Hanföl würde unter diesen Umständen eine braune und starre Masse bilden. Beim Mischen gleicher Volume Schwefelsäure und Leinöl entsteht eine grüne Färbung.

2) Mohnöl, spec. Gew. = 0,913 — 0,924;

wird aus den Samen von Papaver somniferum bereitet.

Blassgelb, im Alter weiss, frisch von angenehmem Geschmack. Es ist dünnflüssig und findet im gebleichten (ranzigen, daher leicht austrocknenden) Zustande Verwendung in der Oelmalerei. Das Mohnöl erstarrt bei — 18°. In Berührung gebracht mit einem gleichen Volum rother rauchender Salpetersäure bildet sich eine dunkelgrüne, nach oben hin rosaroth erscheinende Mittelzone. 8 Theile Mohnöl, mit einem Theil guten Chlorkalk angerieben, geben ein Liniment, aus dem sich das Oel nur schwierig trennt. (Unterschied von Mandelöl.) Werden 10 Theile Mohnöl mit 2 — 3 Theilen Schwefelsäure gemischt, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs rein gelb, und erst später beim Umrühren bräunlich olivengrün. Es tritt hierbei eine Temperaturerhöhung auf, über welche Maumené nähere Mittheilungen gemacht hat.

Werden 50 Grm. Oel mit 10 C.C. Schwefelsäure von 66°B. geschüttelt, so steigt die Temperatur bei einem Gemische von Mohnöl und Olivenöl auf 70—80°, bei reinem Olivenöl auf nur circa 42°. Die Elaïdinprobe lässt das Mohnöl unverändert und lassen sich etwaige Verfälschungen mit nicht trocknenden Oelen hierdurch leicht nachweisen.

3) Ricinusöl, spec. Gew. = 0,950—0,970;

wird aus den Samen von Ricinus communis gewonnen.

Das Ricinusöl enthält zwei fette Säuren, die Ricinstearinsäure und die Ricinölsäure, neben Glyceryloxyd und einem Harze. Bei der trockenen Destillation liefert Ricinusöl Oenanthol, und bei der Oxydation mit NO^5 Oenanthylsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat

liefert es Caprylalkohol und Brenzölsäure. Werden die Schalen vor dem Auspressen von den Samen entfernt, so ist das Oel ganz farblos, geröstete Samen geben ein gelbes Oel. Das amerikanische Oel ist reicher an Ricinstearin als das westindische und französische und wird daher auch schon bei geringer Kälte dick und trübe.

Das Oel ist dickflüssig, farblos oder schwach gelblich und klar. Der Geschmack ist milde, hintennach etwas kratzend. An der Luft wird es leicht ranzig und trocknet aus. Bei — 18° erstarrt es. In absolutem Alkohol ist es leicht löslich.

Werden 3 Theile Ricinusöl, gelöst in gleichviel Schwefelkohlenstoff, ganz allmählig mit 2 Theilen roher Schwefelsäure gemischt, so scheidet sich das Ricinusöl als eine schmierige, weissliche bis röthliche Masse ab, welche sich selbst in einem grossen Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff nicht löst. In diesem ist dann das Oel erst nach dem Auswaschen löslich. Bei der Elaïdinprobe nimmt das Oel anfangs eine weissliche Farbe an und erstarrt erst nach 6—8 Stunden zu einer wachsähnlichen Masse (Ricinelaïdin).

Als Verfälschungen werden Sesamöl oder gebleichtes Sonnenblumenöl angegeben. In diesem Falle ist das Oel bei der Elaïdinprobe anfangs gelblich, röthlich oder roth und bildet später eine mehr oder weniger weiche, gelbliche oder bräunliche Masse.

Reines Oel wird bei + 30—35° von einem gleichen Volum Alkohol klar gelöst, sobald es indess über 5% fremdes Oel enthält, bleibt die Lösung trübe.

Ich glaube in Vorliegendem die wichtigsten fetten Oele des Pflanzenreichs hinreichend charakterisirt zu haben und gehe nun zu einer kurzen Zusammenstellung der gebräuchlichsten Prüfungsmethoden derselben über. In aller Schärfe werden die hier anzuführenden Reactionen zwar nur bei unverfälschten Oelen auftreten, allein in den meisten Fällen und namentlich, wenn das Gemisch nicht zu complicirt ist, werden sie doch hinreichend sein, über ein vorliegendes Oel genügenden Aufschluss zu geben. Was die zu den Versuchen angewendete Kalilauge betrifft, so muss dieselbe mit chemisch reinem Kali bereitet werden. Die von mir angewandte rothe, rauchende Salpetersäure hatte ein spec. Gew. von 1,40. Zu den Bestimmungen des spec. Gew. werden sich die vom Universitätsmechanikus Desaga in Heidelberg verfertigten Oleometer mit Vortheil verwenden lassen.

Schema zur Unte[r]

bei gew.

5 Vol. Oel werden mit 1 Vol. Kalilauge von 1,34 tüchtig geschüttelt. Die Masse ist:	Schneeweiss (Mandelöl, sehr gutes Rüböl, gebleichtes Olivenöl.	Gelblich. Mohnöl, Olivenöl, Rüböl, Sesamöl.
In einem Reagensglase werden vorsichtig gleiche Vol. Oel und rothe rauchende Salpetersäure zusammen gegossen. An der Berührungsstelle bildet sich eine Mittelzone, diese ist	schmal u. hellgrün, das Oel selbst wird flockig und undurchsichtig: Mandelöl.	dunkelgrün, na[ch] oben zu rosa: Mohnöl.
	10 Tropfen Oel und 2 Tropfen	
In einem Reagensglase wird das Oel mit concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, die Berührungsstelle des Oels und der Säure ist gefärbt:	Schön grün mit braunen Streifen: Rüböl.	Gelb, beim Schütte[ln] bräunlich olive[n]grün: Mohnöl, Madiaöl.
Bei der Elaïdinprobe wird die Oelmasse:	Fest, krümlich und weiss: Olivenöl, Mandelöl, gebleichtes Rüböl.	Fest, krümlich u[nd] gelblich: Rüböl.
Beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser entsteht Pflaster, dessen Consistenz ist:	Fest: Olivenöl.	schmierig: Rüböl, Mandelöl Sesamöl.
Löslichkeit eines Theils Oel in Alkohol:	1 : 1 Ricinusöl.	1 : 25 Mohnöl.
Das specifische Gew. der Oele ist:	0,913 Mohnöl u. Oel von Brass. Nap.	0,914 Mandelöl u. Oel v[on] Brass. camp.
Temperaturen nach Celsius, bei denen die Oele aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen.	— 27° Hanföl.	— 18° Ricinusöl.

+ 2,5° + 6° bis + 8
Olivenöl, Schmalzöl

uchung der fetten Oele

Temperatur.		nach dem Aufkochen		
Grünlich. einöl, Hanföl, upferh. u. knstl. gefärbte Oele.	Rosa. Raffinirtes Rüböl.	Braun u. starr Hanföl.	Gelbbraun u. flüssig, Leinöl.	Roth Thran.
breit u. schön ellblaugrün: Olivenöl.	braunroth: Leberthran.	grün, nach oben roth: Leinöl.	braunroth, nach unten grünlich: Rüböl.	das ganze Oel färbt sich nach einiger Zeit roth: Leinöl.
Schwefelsäure	Gleiche Vol. Oel und Säure			
	ohne Schwefelkohlenstoff			m. Schwefelkhst.
othe, bald in chwarz übrg. treifen, ziehen sich in Schlangenwindungen urch d. Flüssigkeit: Thran.	beim Schütteln schön dunkelgrün: Rüböl.	grün: Leinöl, Hanföl.	roth: Thran.	m. d. 20fach. Vol. Schwefelkohlst. prachtvoll violette, rasch in Braun übergeh. Färbung: Thran.
Fest und roth: Sesamöl.	Wachsartig u. weiss: Ricinusöl.	In d. Elaïdinm. zeig. sich Oelstr. u. Tropfen: Oelgemische, in d. sich trockn. Oele befinden.	Unverändert: Leinöl, Mohnöl, Nussöl.	Aether. Oele, zur Geruchscorrection d. Olivenöl zugesetzt, schwimmen auf dem Elaïdin.
chmierig, doch mit der Zeit trocknend: rocknende Oele.				
1 : 30 Hanföl.	1 : 40 Leinöl.	1 : 60 Mandelöl.		
0,918 Olivenöl.	0,923 Sesamöl.	0,926 Sonnenblumenöl.	0,950 — 0,970 Ricinusöl.	0,930 Leinöl.
— 16° bis — 20° Leinöl. — 20° bis — 25° Mandelöl.	— 16° Sonnenblumöl.	— 6° Oel von Brassic. Napus.	— 4° Oel von Brass. camp.	— 5° Sesamöl.

Ueber Liebig'sche Suppe.

Von B. Hirsch, Apotheker in Grünberg.

Nachdem ich mit diesem trefflichen Nahrungsmittel zwei gesund und kräftig geborene Kinder, die jedoch unter dem Einfluss ihrer Ammen viele Wochen lang an Ausschlägen und Wundsein bei mehrfach verheimlichtem Nahrungsmangel schwer gelitten hatten, mit dem erwünschtesten Erfolge aufgezogen habe, erlaube ich mir darüber Folgendes mitzutheilen:

Nach Liebig's ursprünglicher Vorschrift ist Malzmehl anzuwenden; später empfiehlt er, das Malz auf der Kaffemühle zu mahlen, und das Mehl durch ein nicht allzufeines Haarsieb von den Spelzen zu trennen.

Ich habe das Malz stets im geschrotenen Zustande, wie es bei der Brauerei benutzt wird, ohne jede weitere Vorbereitung, also mit den Spelzen verwendet, und nur seine Quantität um 20 Procent um dieser Spelzen willen vermehrt. Die Digestion habe ich stets im Wasserbade und mit eingesenktem Thermometer, das höchstens auf 70° C. steigen und nicht unter 60° C. sinken durfte, bei sehr häufigem Umrühren bewirkt. Das Abseihen fand durch ein feines Brühsieb von Weissblech, ohne allen Druck statt, doch wurde der Rückstand immer noch einmal mit Wasser angerührt, nochmals abgeseiht und mit etwas Wasser nachgewaschen. Die dadurch bewirkte Verdünnung der Suppe wurde von den Kindern sehr günstig empfunden, während die concentrirtere Nahrung ihnen augenscheinlich weniger zusagte. Ich kam auf diese Weise zu folgender feststehenden Vorschrift:

2,0 g. doppelt kohlensaures Kali,
64,0 „ Weizenmehl zweiter Qualität,
80,0 „ geschrotenes Gerstenmalz mit Spelzen wurden mit
120,0 „ Wasser und
600,0 „ Milch

gleichmässig angerührt, im Wasserbade auf eine Temperatur von 64—66° C. gebracht, darin $1/2$—$3/4$ Stunden lang unter häufigem Umrühren erhalten, hiernach bis zum Kochen erhitzt, abgeseiht, der Rückstand nochmals mit Wasser angerührt,

wieder abgeseiht, und durch Nachwaschen mit Wasser die Gesammtcolatur auf 1 Liter gebracht. Die gut gemischte Flüssigkeit lässt man kurze Zeit absetzen, und füllt sie dann in einzelne Flaschen von demjenigen Inhalt, den das Kind je auf einmal austrinkt. Reste kocht man auf oder giesst sie weg. Die Flaschen werden bis zum jedesmaligen Gebrauch im Keller aufbewahrt. Die Haltbarkeit der Suppe übersteigt in der warmen Jahreszeit nicht $1 - 1\frac{1}{2}$, in der kalten nicht 2 Tage. Die scrupulöseste Reinhaltung der Gefässe und Stöpsel ist dabei eine Hauptbedingung, deren Vernachlässigung sich durch Magenverstimmung und Diarrhöen der Kinder sogleich empfindlich rächt.

Der grosse Zeitaufwand, welchen die tägliche Zubereitung der Suppe veranlasst, bestimmte mich, die Suppe versuchsweis in Extractform herzustellen; und bin ich nach halbjähriger Erfahrung mit dem Resultat so sehr zufrieden, dass ich durch dessen Veröffentlichung manchem Collegen einen Dienst zu erweisen hoffe. Die Extraction erfolgt mit weichem Wasser, ohne Milch, im Wasserbade, unter genauer Beachtung der obigen Temperaturgrenzen; sie wird aber längere Zeit und zwar 3 — 4 Stunden lang fortgesetzt und zweimal mit $\frac{1}{2}$ — 1 stündiger Dauer wiederholt, was keineswegs überflüssig ist, da beispielsweis die drei aus 5600 g. Malz und 4480 g. Mehl bereiteten Auszüge folgende Verhältnisse zeigten:

1. Auszug 42 Pfund von 1,110 spec. Gew. bei 18°C. = 26% oder 10,92 Pfund Extract.

2. Auszug 20,5 Pfund von 1,057 spec. Gew. bei 18°C. = 14% oder 2,87 Pfund Extract.

3. Auszug 19,5 Pfund von 1,027 spec. Gew. bei 18°C. = $6\frac{3}{4}$% oder 1,32 Pfund Extract.

Aufkochen der gewonnenen Auszüge ist nicht erforderlich; es findet auch dabei ausserordentlich leicht ein Anbrennen an einzelnen Stellen statt. Die Quantität des beizufügenden einfach oder doppelt kohlensauren Kalis ist wegen der vollständigeren Extraction der Mehlsubstanz um 10 — 15% zu vermehren; es resultirt auch dann nur ein Extract von sehr schwach, aber doch unzweifelhaft alkalischer Reaction.

Das Abseihen geschieht am besten durch ein mässig feines Haarsieb. Der Versuch, die Flüssigkeit durch Absetzenlassen oder durch Coliren etc. zu klären, ist resultatlos; nach 16 stündigem ruhigen Stehen in hohen Cylindern erscheint nur $^1/_{10}$ der Flüssigkeit klar, $^9/_{10}$ trübe. Man thut desshalb, auch in Rücksicht auf die geringe Haltbarkeit der verdünnten Flüssigkeit gut, der Extraction unmittelbar das Abdampfen unter beständigem Rühren bis zu der richtigen Consistenz folgen zu lassen. Das Abdampfen geschieht im Wasserbade in einem Kessel oder einer Schale von genau bekanntem Gewicht, nachdem das absolute und specifische Gewicht der abzudampfenden Flüssigkeit genauer ermittelt ist, um daraus den Extractgehalt derselben berechnen zu können. Letzteres kann recht wohl nach der Balling'schen Tabelle zur Ermittelung des Malzextractgehaltes aus dem specifischen Gewicht der Bierwürzen geschehen, wenn sich auch die trübe Extractflüssigkeit durch ihren Gehalt an unaufgeschlossenen Stärkekörnern wesentlich von der klaren Bierwürze unterscheidet. Für die heisse Jahreszeit empfiehlt es sich, das Abdampfen so lange fortzusetzen, bis das Gewicht des Rückstandes im tarirten Kessel das $1^1/_4$ fache des nach obiger Tabelle berechneten Extractgehaltes beträgt; in der kälteren Jahreszeit kann man das Abdampfen eher unterbrechen, und zwar, wenn der Rückstand das $1^1/_2$ fache des berechneten Extractgehaltes wiegt. Im ersten Fall erhält man ein sehr zähes, fadenziehendes Extract, im zweiten eine zwar weiche, aber doch vom bewegten Spatel nicht abfliessende Pulpa. Die Farbe, die natürlich von der des Malzes mit abhängt, ist im Allgemeinen hellbraun, der Geschmack mild, mässig süss und etwas mehlig, der Geruch der des Malzes, die wässrige Lösung trübe, von hellgraubrauner Farbe und sehr geringer, färbenden Kraft. Die Lösung in gleichviel Wasser, die ein spec. Gew. von 1,18—1,24 besitzt, ist dickflüssig und bildet keinen merklichen Absatz; die Lösung in 4—6 Theilen Wasser ist dünnflüssig, klärt sich ziemlich rasch, wenn auch nicht bis zur völligen Durchsichtigkeit und giebt nach kurzer Zeit einen erheblichen Absatz, der unter dem Mikroskop noch sehr

viele unzerstörte Stärkekörner zeigt. Das bis zum Fadenziehen eingedampfte Extract hält sich auch in angebrochenen Gefässen und in der heissen Jahreszeit monatelang gut; das dünnere neigt zur Schimmelbildung, welcher man mit Erfolg dadurch begegnet, dass man die Oberfläche mit etwas Zucker bestreut. Der bequemeren Dosirung und Vertheilung wegen empfiehlt es sich, die für 1—2 Tage erforderliche Extractmenge in gleichviel Wasser vorräthig aufzulösen; bei längerer Aufbewahrung säuert die Lösung auch im Keller.

In richtigem Verhältniss in verdünnter Milch gelöst, erhält man ein, der direkt dargestellten Suppe in Aussehen, Geruch und Geschmack ganz ähnliches Getränk, das auch von den an solche Suppe gewöhnten Kindern ohne Anstand genommen wird. Nicht dasselbe kann ich von dem sog. Liebe-Liebig'schen Nahrungsmittel sagen. Dasselbe besitzt bei einem spec. Gew. von 1,39—1,40 die Consistenz eines sehr dicken, fadenziehenden Syrups; es ist weit durchsichtiger, dabei aber weit brauner von Farbe, von süsserem aber weniger milden und nicht mehligen Geschmack, und sehr abweichendem Geruch; die wässrige Lösung ist dünnflüssiger, bei weitem klarer und brauner von Farbe, wirkt auch verhältnissmässig stark färbend, und bildet einen nur geringen Absatz, in welchem man mittelst des Mikroskops keine unzerstörten Stärkekörner findet. Auf Zusatz von Jodlösung nehmen aber sehr zahlreiche Partikelchen eine blaue Färbung an, und geben sich dadurch als chemisch noch unveränderte, wenn auch zertrümmerte Stärkekörner zu erkennen.

Die Vorschrift zur Darstellung des Extractes stellt sich hiernach wie folgt:

110—115 (statt 100) g. doppelt kohlensaures Kali,
3200 g. Weizenmehl zweiter Qualität und
4000 g. geschrotenes Gerstenmalz

werden mit 15—16 Liter weichen Wassers, nach vorangegangener 1—2stündiger Maceration, im Wasserbade unter fortdauerndem Umrühren zuletzt auf 64—66° C. gebracht und 3—4 Stunden lang in dieser Temperatur erhalten; darauf wird das Gemisch in nicht zu grossen Portionen auf ein ziem-

lich feines Haarsieb geschüttet, mit kleinen Mengen Wasser nachgespült, der gesammte Rückstand mit 7—8 Liter weichen Wassers abermals 1 Stunde lang bei 64—66° C. digerirt, das Flüssige wie oben mittelst Haarsieb getrennt, und der Rückstand nochmals mit 5—6 Liter Wasser $^1/_2$ Stunde lang erhitzt und wie oben abgeseiht. Aus dem absoluten und specifischen Gewicht der Auszüge berechnet man ihren Gehalt an Extract nach der Balling'schen Tabelle, und verdampft im vollen Wasserbade unter unausgesetztem Umrühren im tarirten Kessel auf das $1^1/_4$ oder höchstens $1^1/_2$ fache Gewicht des durch Rechnung gefundenen Extractgehaltes.

Die Ausbeute an trocknem Extract, nach der Balling'schen Tabelle berechnet, beträgt durchschnittlich $6^1/_2$ bis $6^2/_3$ Kg., oder in Verbindung mit 25 oder 50 Procent Wasser $8^1/_8$—$8^1/_3$, resp. $9^3/_4$—10 Kg. Das dünnere Extract giebt durch Lösung in seinem gleichen Gewicht Wasser eine dicke, chocoladenartige Flüssigkeit von 1,18—1,19 spec. Gew.; dieselbe Flüssigkeit erhält man durch Lösung von 5 Th. des dickeren Extractes in 7 Th. Wasser.

Von dieser Lösung verdünnt man für den jedesmaligen Gebrauch 1 Volum mit $2^1/_2$ Volum Wasser und $4^1/_2$ Volum Milch, erwärmt auf die Temperatur des Blutes, 34—36° C., keinenfalls höher, und reicht dem Kinde zur Nahrung. Die sorgfältigste Reinigung der Saugflaschen, Stöpsel und namentlich der Gummisauger kann nicht dringend genug empfohlen werden.

Im Ganzen liefert also die obige Menge von Ingredienzien 100—110 Liter, oder 1 Kg. des aufgelösten Extractes $6^3/_4$—7 Liter Suppe; während eine Flasche des sogen. Liebe-Liebig'schen Nahrungsmittels, durchschnittlich 265 g. Extract haltend, $3^1/_3$ Liter Suppe nach Liebe's Vorschrift liefert.

Mittheilungen aus der pharmaceutischen Praxis.

Von E. Heintz, Apotheker in Duisburg.

1) Ueber Extracte.

College Kostka giebt (Dec.-Heft 1871 d. Arch. d. Pharm.) die Extract-Ausbeuten verschiedener Droguen an. Wenn man diese Ausbeute mit den Preisen der Extracte in den Preis-Couranten der Händler vergleicht, so kann man sich nicht genug wundern, dass es noch Collegen giebt, die Extracte kaufen. Nehmen wir z. B. ein Extract heraus, was gerade bei mir gemacht worden ist, Extract. Colocynth. 3 Theile schön geschälte Coloquinthen geben 1 Theil möglichst samenfreies Mufs. Es ganz vollständig samenfrei herzustellen, ist fast unmöglich. 3 Pfd. Coloquinth kosten Thlr. 1 u. 15 Gr., also ein Pfd. Mufs auch 1 Thlr. 15 Gr. Diese geben 25% (ich erhielt 24%) Extract. Im Preis-Courant kosten 50 g. Ext. = 27 Gr. Also gewonnene 125,0 Extr. kosten 1 Thlr. 15 Gr. Beim Materialisten kosten sie 2 Thlr. 7 Gr. 6 Pf. Für überschiessende 22 Gr. 6 Pf. also hat der gefällige Mann fast 2 Tage Coloquinthen aussuchen lassen, den Spiritus-Verlust getragen, die Pressungen, Destillationen, Abdampfen etc. etc. besorgt, giebt 5% Sconto und — verdient dabei. Und das bei einem Artikel, nach dem wahrlich nicht oft gefragt wird. Die Extr., die wir leider kaufen müssen, wie Extract Hyoscyami können ähnlich berechnet werden. Sollte es nicht Collegen geben, die in nicht zu weiter Entfernung an einem Tage gesammeltes frisches Kraut per Eilgut auf Bestellung senden?

Nachtrag für Ext. Hyoscyami. Früher bot mir ein Mann von Neuss mehre Male Folia Hyosc. an. Auf meine Weigerung, nur Blätter statt des blühenden Krautes zu kaufen (für Extract) sagte er: Blätter schneide ich mehre Monate von derselben Pflanze, die Pflanze nur einmal. Der Mann calculirte richtig. Da er, wie er sagte, seine Blätter leicht los werden könne, so ist er fortgeblieben. Trotz alledem ist ein aus frischen Blättern selbst bereitetes Extract entschieden besser, als vieles käufliche.

2) Ueber Chininprüfung.

Neulich kaufte ich von einem Hause Chinin sulfur. Zimmer. Der Reisende bot zugleich ein billigeres Chininsalz an, welches Spuren von Cinchonin, resp. Chinidin-Salzen enthielt. Grössere Verunreinigung wie „Spuren" giebt es nemlich nicht. Ich verbat mir selbstverständlich Letzteres, erhielt aber dennoch ein circa 8% Verunreinigungen haltendes. Auf meine Reclamation erhielt ich natürlich ganz reines, der Magazinier hatte sich vergriffen, was ja in jedem Geschäft vorkommen kann. So die Antwort. Man rechne und nehme nur 5% Cinchon. sulfur. an. Es kosten jetzt 4 Pfd. Chin. sulfur. Zimmer 53 Thlr., und 1 Pfund Cinchonin. sulfur. 6 Thlr, so verdient der Verkäufer bei einem Verkaufspreis von 50 Thlr. immer noch 1—2 Thlr. am Pfunde mehr, wie der Verkäufer, der reines Zimmer'sches Chin. sulf. verkauft für 53 Thlr. das Pfund. Wer also mischen wollte, thut dies billiger selbst.

Da ich nicht weiss, ob das Archiv die leicht auszuführende Untersuchung des Chin. sulf. von Doctor G. Kerner schon mitgetheilt hat (in der Hager'schen Centralhalle hat sie gestanden), so gebe ich diese hier an.*)

Als Control-Chinin diente mir eine kleine Quantität durch die Güte des Herrn Zimmer überlassenen Chinin sulfur. Die Aether-Ammoniak-Probe ist bekanntlich nicht zuverlässig, dürfte jedenfalls auch nur mit genauer Beobachtung der Temperatur gemacht werden.

2,0 bis 4,0 g. Chin. sulfur., welches durchaus keine freie Säure enthalten darf, werden in einem kleinen

---

*) Dr. G. Kerner's Aufsatz über die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloïde steht im ersten Jahrg. von Fresenius Zeitschrift f. analyt. Chemie (1862), S. 150—162. Unser Archiv der Pharmacie giebt im 124. Bde. d. II. Reihe (1865), S. 142 eine Mittheilung der Kerner'schen Chininprobe nach Mohr's Commentar. In meine Bearbeitung des Marquart'schen Lehrb. d. Pharmacie habe ich nach Dr. Kerner's Originalabhandlung dessen treffliche Probe aufgenommen (Bd. III, S. 783). Oswald Hesse erklärt Kerner's Verfahren für das beste (siehe Will's Jahresb. über Chemie, 1865, S. 442). *H. Ludwig.*

Becherglase mit 20 (bei 2 g. Salz), resp. 40 (bei 4 g. Salz) C. C. destillirten Wasser anhaltend gemischt, dass das Gemenge eine Emulsions-Consistenz hat. Das Wasser darf nie über 15°C. haben, also mit eingesenktem Thermometer gemischt. Nach halbstündiger Maceration wird klar filtrirt. In einem ganz trocknen, nicht zu weiten graduirten Cylinder giebt man 5 C.C. des Filtrats, lässt 7 C.C. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 sp. G. oder 5 C. C. von 0,92 sp. G. vorsichtig zufliessen, so dass sich die Flüssigkeiten kaum mischen, und mischt dann durch ruhiges Neigen und Aufrichten. Die Flüssigkeit muss das etwa Ausgeschiedene vollständig wieder lösen oder klar bleiben. Eine schwache bleibende Opalescenz, die auf Zusatz eines weiteren $^1/_{10}$ C. C. Ammoniakflüssigkeit verschwindet, berechtigt noch zu keiner ungünstigen Beurtheilung des Praeparats. Findet keine klare Lösung statt, so ist das Chinin. sulf. unrein. Ein starkes Schütteln beim Mischen der Flüssigkeiten darf wegen des hierdurch verursachten Verlustes an freiem Ammoniak nicht statt finden. Ueber die quantitative Beurtheilung der Verfälschung lese man in der Brochüre von Dr. Kerner nach. Wer $^1/_2$ Pfund oder darüber kauft, hat bei Zimmer in der Versiegelung des Umschlages mit dem Privat-Siegel des Hrn. Z. eine ziemliche Sicherheit, dennoch rathe ich, obige kleine Mühe nicht zu scheuen, um so mehr, als beim vorsichtigen Trocknen des Rückstandes auf dem Filter kaum ein Verlust stattfindet.

Ueber das Einlassen von Glasstöpseln in Paraffin oder ähnliche Fettstoffe.

Von G. Glässner, Apotheker in Kassel.

Bekanntlich werden Glasstöpsel zu Gefässen, in denen Aetzalkalilaugen längere Zeit aufbewahrt werden sollen, häufig in Paraffin eingelassen, und erhält man auch aus chemischen

Fabriken oft Gläser mit Lauge gefüllt (z. B. Normal-Aetzkali-Lauge), deren Stöpsel mit Paraffin oder wenigstens mit einem ähnlichen Fette eingelassen sind. Dieses quillt indess häufig, wenn es einigemale mit Aetzlauge in Berührung gekommen ist, zu einer schaumigen Masse auf, welche in die Lauge fliesst und darin eine geringe Trübung verursacht. Es ist nun von höchster Wichtigkeit, solche Lauge nicht etwa zu Fehling'scher Lösung zu verwenden, da sie dieses Reagens stark reducirt und so leicht zu Irrthümern Anlass geben kann. Auch bei Ausführung der Schiff'schen Probe ist es geboten, das Gemisch von weinsaurem Kupferoxyd und Kalilauge von zweifelhafter Reinheit stark aufkochen zu lassen, und es erst, wenn sich hierbei eine Trübung nicht zeigt, dem Harne zuzufügen.

Ueber Tinct. Rhei aquosa.

Von Dr. R. Mirus, Hofapotheker in Jena.

Im Novemberheft des vorigen Jahrgangs ist eine Vorschrift des Hofapotheker Fischer in Dresden veröffentlicht, die — wie ich hierdurch ebenfalls bestätige, eine vortrefflich haltbare Tinct. Rhei aquosa liefert. Ich habe dieselbe im September vorigen Jahres bald nach meiner Rückkehr von Dresden dargestellt und finde sie heute noch ebenso unverändert.

Ich versuchte es nun, unter Hinweglassung des Borax und unter möglichst genauem Einhalten der Verhältnisse in der Vorschrift der Preuss. Pharmacopöe diese Tinctur darzustellen, verfuhr aber übrigens bezüglich der Bereitung genau nach den Angaben Fischer's und erhielt, wie ich erwartet hatte, eine ebenso haltbare Tinctur, wie die nach Fischer's Vorschrift bereitete es ist.*)

---

*) Ich verweise hier zugleich auf die beiden Artikel über Tinct. Rhei aquosa von Dr. H. Ludwig in dem Januar- und von Dr. Enders im Septemberheft dieses Archivs, Jahrg. 1871; namentlich die von Enders

Diese so dargestellte Tinct. Rhei aquosa steht in einem damit kaum zum 4. Theile angefüllten, lose mit Korkstöpsel verschlossenen Glase, seit 9 Wochen in einem täglich gut geheizten Wohnzimmer. Das Glas wurde jede Woche mehrmals einige Minuten geöffnet und die Tinctur umgeschüttelt. Geruch und Farbe sind noch unverändert und die Tinctur so klar, wie nach dem Filtriren vor 9 Wochen.

Die Vorschrift lautet demnach:

Nimm:	Rhabarber, in sehr dünne Scheiben geschnitten	12 Theile,
	Reines kohlensaures Kali	3 „
	Höchst rectificirten Weingeist	6 „
	Einfaches Zimmtwasser	17,5 „
	Kochend heisses, destillirtes Wasser	88,5 „

Die Rhabarberwurzel und das kohlensaure Kali werden mit dem kochenden destillirten Wasser übergossen und $^1/_4$ Stunde ausserhalb des Dampfbades bedeckt stehen gelassen. Hierauf wird der Weingeist hinzugefügt, umgerührt, nach einer Stunde colirt und der Rückstand alsbald mit der Hand ausgepresst. Der Colatur setzt man dann das Zimmtwasser hinzu, lässt absetzen und filtrirt. Das Filtrat beträgt etwa 95 Theile, das Verhältniss der Rhabarber zur fertigen Tinctur ist sonach 1 : 8 (in der Fischer'schen Vorschrift 1 : 10).

Nach der Vorschrift der preuss. Pharmacopöe würden 16 Theile spirituöses Zimmtwasser genommen werden müssen, in denen nur 3,55 Theile Spir. Vini rectificatus enthalten sind, während hier 6 Theile Spir. Vini rectificatissimus angewendet wurden. — Die Fischer'sche Vorschrift hat hingegen eine der angewendeten Rhabarber gleiche Menge Weingeist, es würden demnach hier 12 Theile zu nehmen gewesen sein. Ich werde baldigst versuchen, ob sich nicht mit noch weniger und zwar mit $3^1/_2$ Theilen Weingeist auskommen lässt.

---

vorgeschlagene Bereitungsweise geht bezüglich der Anwendung von Weingeist von derselben Ansicht aus, welche auch in der Fischer'schen Vorschrift zur Geltung gebracht worden ist.

Da zur Destillation von 16 Theilen Aq. Cinnam. spir. 1,77 Theile Zimmt-Cassia verwendet werden, habe ich, dem entsprechend 17,5 Theile Aq. Cinnam. simpl. verwendet, zu denen bei der Bereitung ebenfalls 1,77 Theile Zimmt-Cassia genommen werden.

Ich gebe zu, dass das spirituöse Zimmtwasser gehaltreicher an Zimmtöl sein kann, als das aus der gleichen Menge Rinde bereitete einfache Zimmtwasser. Die Menge desselben würde also dann noch nach Verhältniss zu vermehren sein.

Um das Verhältniss der Flüssigkeit wie in der Vorschrift der Pharmacop. streng einzuhalten, wurden an den vorgeschriebenen 96 Theilen destillirten Wassers $7\frac{1}{2}$ Theile in Abzug gebracht. (Der verwendete Weingeist und das einfache Zimmtwasser betrugen zusammen $23\frac{1}{2}$ Theile, während die Pharmac. nur 16 Theile spirituöses Zimmtwasser vorschreibt.

Ich werde bald auch noch Versuche anstellen, ob nicht eine ebenso haltbare Tinctur erzielt werden kann, wenn statt der Infusion mit kochendem Wasser, wie nach Fischer's Vorschrift, nur eine 24 Stunden andauernde Maceration stattfindet, (Ph. Boruss.), unter Zusatz des Weingeistes etwa im letzten Drittel der Maceration. Wie schon angegeben, werde ich auch noch die kleinste erforderliche Menge Weingeist ermitteln.

Die vorstehende Vorschrift dürfte, wenn man davon ausgeht, dass dieselbe sich der Vorschrift der Pharmacop. soviel wie möglich anpassen muss, die annehmbarste sein, von den vielen bereits früher vorgeschlagenen, da sie ohne namhafte Abweichung eine haltbare Rhabarbertinctur liefert, was für die praktische Pharmacie immerhin ein Gewinn ist. Vielleicht könnte sie doch noch Aufnahme finden in die neue Pharmacop. germanica, wesshalb ich die baldige mehrseitige Prüfung empfehle.

Das Wasser könnte man zweckmässig noch um einige Theile vermehren und die Colatur auf 100 Theile feststellen, falls nicht vorgezogen werden sollte, in der Vorschrift das Verhältniss der Rhabarber zur Colatur in 1 : 10 umzuändern.

Die trocknen narkotischen Extracte.

Von W. Stromeyer, Apotheker in Hannover.

Als im November 1870 die Verordnung erschienen war, die trocknen narkotischen Extracte mit Dextrin zu bereiten, beeilte ich mich zunächst, mir dieses vollkommen rein darzustellen und damit jene Extracte anzufertigen. Da dieselben hier nun aber vorwiegend mit spirituösen Flüssigkeiten, wie z. B. mit Tinct. Colchici, Vin. stibiat. verschrieben werden, musste ich sehr bald die unangenehme Erfahrung machen, dass sie sich in den meisten Fällen nicht verwenden liessen und in diesen das unangenehme, unsichere Abwägen sehr kleiner Mengen der dicken Extracte nicht vermieden werden konnte. Dieserhalb machte ich den Versuch, eines der gangbarsten, Extr. Hyoscyami, mit Saccharum den Verhältnissen der Pharmak. entsprechend zu trocknen. Da dies gelungen und das völlig trockene Pulver nach Verlauf mehrer Wochen nicht feucht geworden war, bereitete ich in gleicher Weise Extracta sicca von Extr. Aconiti, Belladonnae und Lactucae, welche gleichfalls zu den hier gebräuchlichsten gehören und nebst dem ersteren, jetzt bereits ein volles Jahr hindurch wiederholt angefertigt, gebraucht und niemals feucht geworden sind.

Bemerken will ich noch, dass das Austrocknen bei sehr mässiger Temperatur von etwa + 80° C. geschehen muss, wenn es gelingen soll. Da es bei erheblich höherer Temperatur nicht ausführbar ist, die Extracte dann schmierig bleiben, so hat diese Methode noch den Vorzug, dass jene nicht verbrannt und zersetzt werden können, in welcher Weise widerrechtlich beschaffen sie wohl angetroffen werden. In jeglichen Flüssigkeiten lösen sich diese mit Zucker bereiteten Extracte sehr leicht ohne Verreibung in einem Mörser auf.

Leider habe ich versäumt, diese Erfahrungen früher mitzutheilen, was vielleicht Veranlassung hätte geben können, die Vorschrift in der deutschen Pharm. aufzunehmen, wenn es nicht dennoch, auf anderweite Erfahrungen gestützt, geschehen ist.

Hannover im März 1872.

II. Naturgeschichte und Pharmacognosie.

Beschreibung einiger pharmacognostischer Gegenstände Mittel-Asiens.

(Untersuchungen aus dem chem. Laboratorium der Universität zu Greifswald, Pommern.)

Von R. Palm.

a) Die Alge Schorüm Dorü.

Zu Anfang des Jahres 1868, während meines Aufenthaltes in Mittel-Asien wurde mir durch einen Muhamedaner, der als Miltair-Arzt in russischen Diensten stand, eine Alge zur Beurtheilung vorgelegt. Dieser Arzt stand mit den angesehensten muhamedanischen Heilkünstlern Asiens in wissenschaftlichen Wechselbeziehungen, daher waren ihm die asiatischen Verhältnisse zum Theil genau bekannt. Nach seiner Aussage stammt diese Alge aus den Salzseen, die am Himalaya-Gebirge gelegen sind; sie besteht aus 6 bis 14 Zoll langen und 1 bis 3 Zoll breiten Blattstücken. Das Blatt verschmälert und verdickt sich allmählig nach dem einen Ende zu, wodurch ein dem Stengel ähnliches Organ entsteht.

Getrocknet, erscheinen die Blätter von graubrauner Farbe, lederartig dick mit anhaftenden kleinen Salzkrystallen, die Stücke der Länge und Breite nach verschiedenartig zusammengelegt und dann zu Bündeln vereinigt, wie sie im Handel anzutreffen sind. Im Wasser geweicht, nehmen die Stücke auffallend an Dimensionen zu und es lassen sich dann dunkelgrüne und braune Blätter unterscheiden. Diese Alge wird

von den besseren muhamedanischen Aerzten Mittel-Asiens geschätzt als sicheres Mittel gegen Kropf, verschiedene Hautkrankheiten, Scrophulosis und Syphilis und wird aus diesem Grunde aus China nach den Märkten Mittel-Asiens gebracht, wo sie jedoch nur in kleineren Portionen anzutreffen ist.

Dieses Mittel ist wahrscheinlich identisch mit den Blättern, welche die Engländer unter dem indischen Namen „Giler ke pater" (Blätter gegen den Kropf) kennen. Erst in Wien hat man dieselben mit dem wissenschaftlichen Namen „Laminaria saccharina" bezeichnet. Dieses indische Mittel ist in Lahore und Kaschmir officinell und kommt aus Thibet; die Eingeborenen sagen, es wachse dort in einem Salzsee. Nach Dr. Honigberger's Mittheilungen aber sind englische Aerzte der Meinung, es möge zwar aus dem Thibet kommen, jedoch nur im Kaspischen Meere wachsen; allein Honigberger glaubte sie auch im offenen Ocean unweit des Vorgebirges der guten Hoffnung auf dem Meere herumschwimmend gefunden zu haben. — Die Blätter sind mehre Ellen lang, 2 bis 3 Finger breit und sehen aus wie eingesalzen; sie sind stark jodinhaltig, wesshalb sie vorzüglich auf die Schilddrüsengeschwulst (den Kropf) wirken. Honigberger fand dieselben sehr wirksam bei Augenbutter, Mundwinkelgeschwüren, Unverdaulichkeit, Appetitmangel, Magendrücken, Magenhüpfen, Stuhlzwanz und Fieber.*)

Von dieser Laminaria saccharina ist ferner Folgendes bekannt.**) Fucus saccharinus nach Linné, Ulva longissima nach Gunn. Laminaria saccharina Lamouroux. Olivengrün, Stiel etwas flach, verlängert sich ganz allmählig nach aufwärts in der Breite, lange lanzettförmige Phyllome, 1—6′ lang und 1—8″ breit, ganzrandig,

*) „Früchte aus dem Morgenlande" von J. M. Honigberger, gewesenem Leibarzte der königl. Majestäten: Rentschit-Sing, Kanck-Sing, der Rani Tschendkour Schir-Sing und Dhelib-Sing. Wien 1853. 8. p. 452.

**) Siehe Carl Bryant's Verzeichniss der zur Nahrung dienenden Pflanzen, aus dem Englischen. Bd. 1. p. 142.

zuweilen wellig am Rande. Kommt vor in der Nordsee und im Mittelländischen Meere, dient als Viehfutter, wird häufig zur Gewinnung der Tangsoda verwendet und besonders in Island gegessen, wo sie den Namen Dillesk führt und an felsigen Küsten wächst. Das frische Laub wird als Salat gegessen und mit Milch zu Brei gekocht. In Island werden die frischen Blätter in süssem Wasser gewaschen, an der Sonne getrocknet und in Tonnen verpackt. Die Blätter sind anfangs purpurroth, dann aber, wenn der Mannit ausschwitzt, weiss und werden dann von den Isländern mit Butter zu trockenen Fischen gegessen. Man hält dieses Alge für eine sehr gesunde und delicate Speise.

Die unter dem Collectiv-Namen Thare*) begriffenen Platttange dienen den Isländern zur Speise, aber selten, dagegen sind Rinder und Schafe sehr begierig nach diesen Seegewächsen, welche ihnen auch wohl bekommen. Insonderheit sollen die Schafe vom Genusse des gefingerten Platttangs und des essbaren Flügeltangs (Laminaria digitata und Alaria esculenta) sehr fett werden, was hingegen beim Zuckertang Laminaria saccharina, den sie am ehesten verschmähen, nicht der Fall ist.

Böhmer beschreibt diese Alge in folgender Weise:**)

Alga saccharina, Fucus saccharinus L. ist mit vielen kleinen Fasern oder Haken an Steinen befestigt, welche alle aus 3 oder 4 Wurzeln entspringen. Auf allen diesen steht ein Stiel, ohngefähr einen Finger hoch und mit einem einzigen Blatte besetzt. Auf der ganzen Pflanze bemerkt man überall Runzeln und Vertiefungen, welche mit einem fruchtbaren Schleim angefüllt sind. Das ganze Blatt ist 4 Ellen lang. Die Isländer pflegen es mit heissem Wasser zu befeuchten, an der Sonne zu trocknen und in hölzerne Gefässe zu legen, wo es dann nach einiger Zeit eine weisse Farbe und einen zuckerartigen Geschmack erhält. Was man

---

*) Siehe Geographische Naturkunde von Dr. Wilhelm Ebel. p. 278.

**) Siehe Technische Geschichte der Pflanzen von Dr. R. Böhmer. p. 762.

für Zucker ausgiebt, soll nach Gmelin nur Meersalz sein, welches, wenn es die Zunge nur wenig berühret, einen süsslichen Geschmack erregt, wenn man es aber hinunterschluckt, die Gedärme reinigt und purgirt.

Agardh sagt von der Alge:

Hab. in mari septentrionali Europam Asiamque alluente, a Nowegia summa usque ad Galliam inferiorem, ab Islandia usque ad littora Kamtschatkae.*)

Guibourt giebt von derselben Folgendes an:**)

La laminaire, préalablement lavée pour enlever l'eau salée, qui la mouille, et séchée, presente une couleur rousse ou verdâtre, une odeur peu marquée et une saveur douceâtre et nauséabonde.

Elle se recouvre quelque temps après sa dessication d'une efflorescence blanche, qui offre un goût sucré. Cette substance, qu'on a prise pour du sucre cristallisable, puis pour de la mannite (Phipson), est probablement de la phycite.

Nach den mit dem Schorüm-Dorü angestellten chemischen Prüfungen lässt sich Folgendes mittheilen:

Beim Weichen in kaltem Wasser quillt die zerkleinerte Alge in demselben Maasse auf, wie das Caragheen-Moos, wodurch die Alge gänzlich geschmacklos wird; in dem Wasser lässt sich reichlich Jod nachweisen. Beim Kochen der Alge in Wasser entsteht eine dicke Gallerte und das Jod ist in der Lösung noch reichlicher enthalten. Die Gallerte wird durch Alkohol vollständig ausgefällt, durch Jodlösung nicht gebläut und reducirt aus alkalischer Kupferoxydlösung beim Erhitzen Kupferoxyd.

A) 10,19 Grm. getrockneter Alge hinterliessen nach dem Glühen:

2,628 Grm. Salze. Aus diesen liessen sich durch Wasser auflösen

1,557 Grm. In dieser Lösung wurden gefunden:

---

*) Siehe: Species, Genera et ordines fucoidearum et algarum auctore Jacobo Georgio Agardh 1848. p. 132.

**) Siehe: Histoire naturelle des drogues simples par C. Guibourt professeur de pharmacie de Paris. Tome seconde.

Chlor	0,3874 Grm.
Schwefelsäure	0,1295 „
Natrium	0,4287 „
Kalium	0,1300 „
Jod	0,0992 „

B. 1,071 Grm. in Wasser unlöslicher Salze, wurden mit verdünnter Salzsäure längere Zeit erhitzt; in der erhaltenen Lösung waren enthalten:

Thonerde	0,2700 Grm.
Magnesium	0,2400 „
Calcium	0,1012 „
Eisenoxyd	0,0400 „

C. Nach dem Behandeln der Salze mit Salzsäure hinterblieb ein Rückstand, der mit Natroncarbonat aufgeschlossen werden musste; nach dieser Operation enthielt die Salzschmelze noch 0,147 Grm. unaufschliessbare Substanz, in der salzsauren Lösung der Schmelze waren enthalten 0,1570 Grm. Kieselsäure.

D. Ausser diesen Substanzen liessen sich noch Spuren von Phosphorsäure und reichlicher Kohlensäure in dem Salze, das beim Verbrennen der Alge gewonnen war, nachweisen. Die Kohlensäure kommt jedoch nicht vorgebildet in der Alge vor, sondern wird erst beim Verbrennen derselben gebildet. Berechnet man die Kohlensäure in solcher Quantität als zur Verbindung mit einem der Alkalien oder einer der alkalischen Erden erforderlich ist, so wird das Gewicht der Asche durch das Hinzukommen der berechneten Kohlensäure zum Gewichte der gefundenen Salzbestandtheile vollständig ausgefüllt.

Der Gesammtgehalt der in 2,628 Grm. Asche gefundenen Substanzen wäre demnach

Natrium	0,4287
Magnesium	0,2400
Thonerde	0,2700
Calcium	0,1012
Kalium	0,1300

Eisenoxyd	0,0400
Chlor	0,3874
Jod	0,0992
Schwefelsäure	0,1295
Kieselsäure	0,1570
Phosphorsäure	Spuren
Kohlensäure	nicht bestimmt worden
Unaufschliessbare Substanzen	0,1470.

Nimmt man statt der gefundenen Menge rund 0,1 Grm. Jod für die Asche an, so wäre in der Alge 1 % Jod enthalten. Es ist bis jetzt weiter keine Pflanzensubstanz bekannt, die einen so auffallend grossen Jodgehalt besässe.

b) Das Sirauwant.

Dem Habitus nach lassen sich unversehrte Stücke mit Knollen von Corydalis solida Sm., andere kleinere Stücke mit Krebssteinen, andere mit Boletus cervinus in Form und Grösse vergleichen. Es ist schwierig zu entscheiden, ob diese Drogue Früchte, Knollen oder Wurzeln sind.*)

Abbildung Nr. 1.



a) von der Seite; b) von unten; c) von oben.

Die meisten Stücke sind an der unteren Seite abgeplattet, wo sie in der Mitte eine runde Vertiefung zeigen, an der sich häufig Organe, ähnlich den Stengelstumpfen befinden. Der obere Theil ist kugelförmig abgerundet und mit 2 bis 5 kleinen Löchern versehen, in denen sich Haarzipfel befinden. Die

*) In D. Hanbury's Beitr. z. Materia medica Chinas, übersetzt von Th. Martius, finden sich S. 60 Abbildungen von Knollen einer chinesischen Aroïdee, Pinellia tubifera Tenore, die den hier abgebildeten sehr ähnlich sind.

H. L.

kleineren Stücke erscheinen ganz weiss mit gelben Ringen durchzogen und bestehen durchweg aus einer homogenen Substanz; die grösseren Stücke bestehen aus einer inneren, weissen Marksubstanz, die umgeben ist von einer gelbbraunen, mehre Linien dicken, leicht zu zerbröckelnden Hülle. In den kleineren Stücken ist Stärke der Hauptbestandtheil, während bei den grösseren Stücken der äussere Mantel aus Dextrin zu bestehen scheint.

Abbildung Nr. 2.

Ein interessantes Bild gewähren die Stärkeformen, die in der Substanz nach Abbildung Nr. 2 vorkommen. Die Stärkekörnchen sind in derselben zusammengesetzt zu Gruppen von 2 bis 8 Körnchen, die eine excentrische, bei anderen Körnchen dagegen eine centrale Höhle (Kern) umschliessen. Die Drogue stammt aus Indien, die Mutterpflanze derselben war nicht zu ermitteln. Die Substanz schmeckt anfangs kaum, hintennach anhaltend Ekel erregend.

Die chemische Untersuchung des Sirauwant ergab Folgendes:

A. 5 Grm. der getrockneten Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,144 Grm. Salze. Diese zum Theil in Wasser, zum Theil in Salzsäure gelöst, enthielten:

a) Das im Wasser Gelöste:

Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor,
Magnesia, Kali, Natron.

b) Das in Salzsäure Gelöste:

Phosphorsäure, Magnesia, Thonerde,
Kieselsäure, Kalk, Eisenoxyd.

Von den Säuren ist in grösster Quantität die Phosphorsäure vorhanden, dann die Schwefelsäure, dann die

HCl, von den Basen ist am meisten Magnesia vorhanden, die in der wässerigen und salzsauren Lösung vorkommt; dann folgen der Reihe nach: Thonerde, Kalk, Natron und Kali, von denen die beiden letzteren nur in Spuren vorkommen. Kieselsäure und Eisenoxyd sind deutlich nachweisbar.

B. Die Stärke wurde durch Verwandlung in Zucker bestimmt. 2 Grm. Material lieferten 0,9514 Grm. Zucker.

Daraus berechnen sich für 100 Theile Substanz:

47,57% Stärke und
2,88% Salze.

Ausser diesen Stoffen kommt in der angeführten Drogue eine ekelerregende Materie vor, die, dem Geschmacke und der Wirkung nach zu urtheilen, an die Ipecacuanha erinnert, aus Mangel an vorliegendem Material jedoch nicht weiter verfolgt werden konnte.

c) Bucharische Galläpfel.

Diese kommen in grossen Massen unter dem Namen Busgunsch auf den Märkten Mittel-Asiens in den Handel. Sie zeigen die verschiedensten Formen: längliche, kugelrunde, cylinderförmige, kantige, zuweilen mehre Exemplare an einem Stengel sitzend und mit ganzen Blättern behaftet. Von allen bis jetzt bekannten Gallen (z. B. von Gallae pistacinae) unterscheiden sie sich durch ihre Farbe; an der einen Seite sind sie gelb und an der entgegengesetzten Seite gewöhnlich schön roth gezeichnet. Die meisten Stücke zeigen wie gewöhnliche Gallen eine kleine Oeffnung und im Innern Eier und Larven eines Insectes (Aphis-Spec.). Die mehre Linien dicke Hülle ist leicht zerbrechlich. Sie kommen hauptsächlich aus den Chanaten Kokand, Chiva und Buchara und finden Verwendung in der Färberei der Asiaten.

Abbildung Nr. 3.



Abbildung Nr. 3 zeigt Formen dieser Gallen.

Die chemische Zerlegung derselben ist von Herrn Cand. pharm. U. Kröll aus Holstein ausgeführt worden und gab folgende Resultate:

a) 6,182 Grm. Material hinterliessen nach dem Glühen 0,731 Grm. Asche.

b) 10 Grm. Material mit einem Gemische von 3 Theilen Aether und 1 Theile Alkohol mehre Male extrahirt, gaben 4,31 Grm. Tannin. Beim Abdestilliren des Aethers schied sich nach und nach eine schöne, grüne, wachsartige Substanz aus, dem Gewichte nach = 0,303 Grm. Diese letztere ist in Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser und Alkohol, von Aetzalkalien wird sie nicht verändert. In der Lösung des Tannins in Aether war kein Harz nachzuweisen, denn nach dem Verdampfen derselben zur Trockene löste sich das Tannin vollständig auf, ohne dass irgend etwas ungelöst zurückblieb. In der ursprünglichen ätherischen Lösung waren Spuren ätherischen Oeles enthalten, dessen Geruch an Juniperus erinnerte. Ausserdem kann ein nambafter Gehalt an Stärke in den Gallen angeführt werden.

Dass diese Gallen mit denen, welche Waltz unter dem Namen „Gallen aus der Bokhara" in der Tartarei angiebt, nicht identisch sind, ergiebt sich aus einer Vergleichung der Analyse der von Waltz untersuchten Gallen mit der des Busgunsch.

Galläpfel aus der Bokhara nach Waltz.*)	Galläpfel: Busgunsch.
32% Gerbsäure,	43,100% Gerbsäure
6,5 „ in Aether lösl. Harze,	3,030 „ Grünes Pflanzenwachs,
32 „ in Alkohol lösl. Stoffe.	16,000 „ Zellstoff,
	unbestimmte Menge von { ätherischem Oel und Stärke,

d) Verzeichniss

der interessantesten Arzeneistoffe aus dem Pflanzenreiche, die in den verschiedenen Chanaten Mittel-Asiens im Gebrauche sind, nebst Fundorten der Stoffe. Die speciellere botanische und pharmacognostische Bestimmung derselben ist bis jetzt nicht möglich gewesen, bei allen Artikeln festzustellen, da man nicht in allen Fällen nach gesonderten Theilen einer Pflanze letztere selbst bestimmen kann. Dieses Verzeichniss soll nur den Zweck haben, Demjenigen, der in den entfernten Welttheil kommt und sich für denselben Gegenstand interessiren will, einen Leitfaden zu bieten.

Benennung des Arzneistoffes.	Name des Fundortes.
Karawitsch	Samarkand.
Afsantin	„
Basulban	„
Andschabar	„
Darduni	„
Farandaen muschk	Indien.
Chatmi	Samarkand.
Gasar	„
Abchall	„
Tatnjurae	„
Sagfarr**)	Medsched.

*) Siehe Pharmacognosie von Wiggers 1864. p. 619.

**) Safran.

H. L.

Benennung des Arzneistoffes.	Name des Fundortes.
Arpa badian	Samarkand.
Bogransch buja	„
Dschadwarr	China.
Tarrbas-kie	Samarkand.
Ssosatsch	Indien.
Tamürr	„
Kanaptscha	Samarkand.
Dolltschün	Indien.
Macvisatsch	„
Ssabri sakutarr	„
Narrkatschull	„
Rool	„
Dschauschirr	„
Norrmuschk	„
Andschür	Medsched.
Dschaball	Samarkand.
Dschauss baua (Samen einer Mimose)	Indien.
Supora (Areca Catechu L.)	„
Samg arabi	„
Galilaei Saint Gui	Indien.
Galilaei Sart	Indien.
Galilaei Kabuli	Indien.
Chapull muljuk	„
Nagno	Samarkand.
Kaljiu	Samarkand.
Niljiufarr*)	„
Sufa	Schachrisäbs.
Schachmi chansall	Samarkand.
Saurinjean	„
Sehalschusa	Indien.
Murud	Indien.
Chabi-belisan	„
Bass-bossa	„
Schilaen	Samarkand.

*) Nenufar (Nymphaea).

H. L.

Benennung des Arzneistoffes.	Name des Fundortes.
Dchuwani	Samarkand.
Gulnohr	"
Mawisatsch	Indien.
Piess gansull	Samarkand.
Babuna	"
Ansarutt	Indien.
Gaussbon	Afghanistan.
Schiti jaman	"
Kantiper	Buchara.
Karanfiul, Kumki schirin	Indien.
Taratisaek	Samarkand.
Svrnki sruch	Indien.
Kusti talich, Rasdoru, Finduk, Kowki darja	Indien.
Turp	Afghanistan.
Bassfondsch	Indien.
Chairu	Schachrisaebs.
Kandurr	Indien.
Gofaess	Samarkand.
Fil-fill mujae, Spujull	Indien.
Safistan, Namaki indi	Indien.
Sumok	Beludschistan.
Stuchu kuduss, Andschirr, Gandno	Samarkand.
Sarmani	Turkestan.
Schorüm Dorü (Laminaria saccharina)	China.
Nardschill	Indien.
Sarrnab	"
Chalbu pachud	Buchara.

Benennung des Arzneistoffes.	Name des Fundortes.
Kurssi kamarr	Indien.
Tagall	"
Kaboba	China.
Turrbutt	Indien.
Schach darra	Samarkand.
Dorü fill fill*)	Indien.
Tabaschirr**)	"
Machmuda	Buchara.
Ssagü kufa	Indien.
Salicha	"
Boklae	Samarkand.
Chapü salaem	Indien.
Aftimun	Samarkand.
Kaper band	Indien.
Choljundschill	"
Uatsch Guli surch	Samarkand.
Busidan	Indien.
Kasuss	Samarkand.
Parpi gafitt (Aconitum heterophyllum)	Indien, China.
Churrfæ	Samarkand.
Sarnabad Chapeloss	Indien.
Salaep altip	"
Tanakorr	Buchara.
Chappi chisro Drunatsch akrabi Chapnill gorr	Indien.
Barrteng	Samarkand.
Chuni charaubat	Indien.
Chabenill	Samarkand.

*) Dar filfil (arabisch) = Piper longum (Martius Pharmacognosie).

**) Tabascheer, steinartige Concretionen aus Kieselsäurehydrat in den Knoten des Bambusrohrs. *H. L.*

Benennung des Arzneistoffes.	Name des Fundortes.
Kutschürr	
Pusti trunsch	Indien.
Assaurun	
Sak binatsch	Indien.
Schach bulub	"
Mukli asrak	
Chudi balissan	
Dschorlaeng	"
Gudicham	
Koriba	Samarkand.
Rup-issuss	Buchara.
Allju	"
Momuron	China.
Küsill juguriuk	Turkestan.
Barang	Indien.
Tudarsch ssurch	
Gorükun*)	China.
Aell schuarr	Afghanistan.
Jantak schakarr	Kokand u. Buchara.
Kapnarr	" " "
Tokakr	Turkestan, "
Bujau	Kokand "
Tuchmak	Buchara.
Tatüm	"
Akurr kara*)	China.
Machmill pedschon	Afghanistan.
Tum reihan**)	Samarkand.
Abullass	Indien.
Tigoll	"
Abulgarr	"
Ganti-baschfon	"
Bechü-kabarr	Samarkand.
Schakakull	Afghanistan.

*) Aggur, Ghurkee = Aloëholz (D. Hanbury, Materia medica Chinas, übers. v. Th. W. C. Martius 1863, S. 62.). *H. L.*

**) Starker Wohlgeruch. *H. L.*

Beiträge zur Kenntniss der sogenannten falschen Chinarinden.

Von F. A. Flückiger.*)

I. China alba von Payta.

Herr Dr. O. Hesse hat in dieser unter dem Namen Quina blanca über Payta, den nördlichsten und besten Hafen Peru's, ausgeführten Rinde das interessante Alkaloïd Paytin, $C^{21}H^{24}N^{2}O + H^{2}O$ entdeckt, welches sich bestimmt von den echten Chinabasen unterscheidet; es beträgt nahezu $2\frac{1}{2}$ Procent der Rinde.**)

Aeussere Beschaffenheit. Auch jene Payta-Rinde selbst, wovon ich eine Probe Herrn Hesse verdanke, gleicht einer Cinchona-Rinde keineswegs. Sie besteht aus Bastplatten von ungefähr 30 Centimeter Länge, 6 Centim. Breite, bei etwa 5 bis 8 Millim. Dicke. Ihre gelblich weisse Färbung ist bedingt, wie schon die Loupe darthut, durch sehr zahlreiche gelbe Baströhren, welche in weisslichem Parenchym eingebettet sind. Die Rinde ist sehr mürbe und bricht auffallend fädig. Zerreibt man die Bastbündel zwischen den Fingern, so erhält man leicht die reinen Baströhren frei von Parenchym; sie sind von einfach spindelförmiger Gestalt, nicht verzweigt, häufig 3 bis gegen 5 Millimeter lang.

Mikroskopischer Bau. Der Querschnitt lehrt, dass diese Baströhren ausserordentlich zahlreich und sehr gleichmässig durch das ganze Bastgewebe vertheilt sind. Ihre Masse darf wohl auf die Hälfte, wenn nicht mehr, des gesammten Bastes geschätzt werden, beträgt also mehr als in den meisten unbedeckten Chinarinden. Bei stärkerer Vergrösserung ist eine bestimmte Anordnung dieser Baströhren in der China blanca weder in radialer, noch in tangentialer Richtung zu unterscheiden. Sie treten fast immer vereinzelt

---

*) Als Separatabdruck aus dem neuen Jahrbuche f. Pharmacie vom Herrn Verfasser erhalten. *H. L.*

**) Annal. d. Ch. u. Pharm. 154 (1870) 287—293; auch Wiggers-Husemann'scher Jahresbericht 1870. 140.

auf oder doch nur zu wenigen genähert in kleinen Gruppen. Der Querschnitt der Baströhren entspricht demjenigen der in den echten Chinarinden vorkommenden in Betreff der Form, Grösse und der Schichtung sehr nahe.

Auch in der China blanca sind die Baströhren vollkommen verholzt, so dass kein Lumen oder doch nur eine geringe Spalte übrig bleibt. Bekanntlich zeigen die bis jetzt untersuchten sogenannten falschen Chinarinden offene Baströhren. Dürfen wir die vorliegende weisse Chinarinde ebenfalls den falschen Chinarinden beizählen, wie es wohl wahrscheinlich ist, so ist sie also sehr bemerkenswerth durch die Uebereinstimmung ihrer Baströhren mit denjenigen der wahren Fieberrinden. Höchstens könnte man hervorheben, dass die Baströhren der China blanca länger und mehr cylindrisch, seltener primatisch sind als die der (echten) Cinchonen-Rinden. Doch sind diese so sehr unerheblichen Merkmale keineswegs durchgreifend. — Trotz ihrer Länge und vollständigen Verdickung besitzen die Baströhren der China blanca eine gewisse Weichheit und dringen nicht wie z. B. diejenigen der Calisaya in die Haut ein, selbst nicht beim Kauen. Durch kochende Kalilauge werden sie stark angegriffen und blass grünlich gefärbt.

Dagegen erweist sich der Bast unserer Payta-Rinde dadurch abweichend, dass jede Baströhre begleitet ist von krystallführendem Parenchym. Das hier ziemlich reichlich abgelagerte Calciumoxalat bietet zwar nicht wohl ausgebildete Individuen dar, aber keineswegs nur das für die echten Chinarinden, so weit meine Kenntniss reicht, charakteristische Krystallpulver, sondern jede jener Bastparenchymzellen schliesst einen einzigen Oxalatkrystall ein; die krystallführenden Zellen sind stark an die Baströhren angedrückt und haften fest daran. Werden letztere nach dem Kochen mit Kali vermittelst der Nadel isolirt, so zeigen sie häufig die Eindrücke der Krystallzellen des Bastparenchyms; oft in Form wunderlicher Höcker. Ausserdem finden sich in den Bastbündeln Gitterzellen vor. Die wenig in die Augen fal-

lenden Markstrahlen sind sehr schmal und bestehen aus einer oder zwei Zellenreihen.

Der parenchymatische Antheil des Bastparenchyms ausser den Krystallzellen ist mit Stärkemehlkörnern gefüllt, welche sich weder durch Grösse noch durch ihre Form besonders auszeichnen. Sie sind klein, von annähernd kugeliger bis unregelmässig tetraëdrischer Form, einfach oder zusammengesetzt. Befeuchtet man dünne Schnitte dieser Rinde mit sehr verdünnter Auflösung von Eisenchlorid, so nimmt das Parenchym eine blaue bis violette Färbung an, welche durch die gelbe Farbe reichlicher zugesetzten Eisenchlorids in Grün übergeht. Doch ist diese Reaction sehr wenig intensiv, so dass der dadurch angezeigte Gerbstoff in nur sehr geringer Menge vorhanden sein kann. Durch Alkalien wird die China blanca gelbgrünlich gefärbt. In geschlossener Röhre erhitzt, liefert sie nicht, wie die echten Chinarinden, ein schön rothes Product, sondern einen braunen Theer.

Geschmack. Die Bitterkeit der Payta-Rinde zeigt einen bei den guten Chinarinden nicht vorkommenden unangenehmen Beigeschmack.

Vergleichung mit andern sogenannten weissen Chinarinden. Schon seit der Zeit von Mutis ist von weissen Chinarinden die Rede. Eine solche wurde z. B. abgebildet von Delondre und Bouchardat, Quinologie 1854 Tafel 22: Quinquina blanc, Nouvelle Grenade. Die blassere Figur rechts sieht der von Hesse untersuchten Payta-Rinde in Betreff der Farbe so sehr gleich, dass man auf den ersten Blick die Rinden für identisch halten muss. Nur stimmt der Bruch nicht überein; es kann nicht wohl auf einer Nachlässigkeit des Zeichners beruhen, dass jene Figur keine Spur langfaserigen Bruches darbietet, weil Delondre und Bouchardat dieses Merkmal sonst überall sehr genau berücksichtigen. Im Texte (p. 40) schreiben sie ihrer weissen China ein dichtes, feines Gewebe und so grosse Härte zu, dass sie Politur annehme; der Bruch sei wie bei Eschenholz beschaffen. Das alles passt ganz und gar nicht auf den Bau der Hesse'schen

Rinde. Aber noch mehr: die Rinde Delondre's ist von Phoebus*) mikroskopisch untersucht worden. Er fand die Baströhren („Bastfasern“) blassgrün und durchaus weitmündig, während sie bei der Payta-Rinde gelb und geschlossen (verholzt) sind. Die Gesammtheit dieser so sehr abweichenden Angaben erhebt es über alle Zweifel, dass die von Hesse untersuchte Rinde nicht die Delondre-Bouchardat'sche weisse China ist.

Die schon 1807 von Humboldt**) charakterisirte Mutis'sche Quina blanca ist die Rinde der Ladenbergia macrocarpa Klotzsch, welche Art Karsten in der Flora Columbiae I (1859) Tab. XXI unter dem Namen Cinchona macrocarpa Vahl so schön abgebildet hat. Ueber die Rinde selbst berichtete Karsten in seiner Schrift: Die medicinischen Chinarinden Neu-Granada's 1858, p. 10, 24 und 44. Dass er darin keine Basen gefunden, kommt hier nicht in Frage, hingegen lehrt die Betrachtung der von Karsten entworfenen mikroskopischen Skizze Nr. 18 Taf. II, dass die Rinde der L. macrocarpa ebenfalls von der Payta-Rinde abweicht. Wenigstens stellt Karsten die Baströhren der ersteren so streng radial geordnet und durch so ansehnliche Markstrahlen getrennt dar, dass das Bild mit meinen Schnitten aus der Hesse'schen Rinde ganz und gar unvereinbar ist. Der Unterschied ist so gross, dass er mir durch untergeordnete Verhältnisse, wie etwa Altersverschiedenheiten, nicht erklärbar erscheint.

Nach einer Aeusserung Berg's***) wäre jedoch die von Karsten skizzirte Rinde nicht mit Sicherheit von Ladenbergia macrocarpa abzuleiten. Die Berliner Sammlung besitzt aber die ursprüngliche Quina blanca von Mutis sowohl aus Pavon's Sammlung als auch aus der Hand Howard's. Ich bin nicht

*) Die Delondre-Bouchardat'schen China-Rinden. Giessen, 1864 p. 55.

**) Plantes équinoxiales 67.

***) Die Chinarinden der pharmacognostischen Sammlung zu Berlin 1865 p. 42.

in der Lage, die von Berg ausgesprochenen Zweifel zu erörtern; es ist dies auch für den vorliegenden Zweck gleichgültig. Wenn nemlich Karsten's Bild der Quina blanca nicht mit der von Hesse untersuchten Rinde übereinstimmt, so ist dies noch weit weniger der Fall mit Berg's Beschreibung. Der Bast seiner weissen China enthält Steinzellengruppen, breite Markstrahlen, vierseitige Bastbündel und das Bastparenchym wird durch Aetzlauge purpurn gefärbt. Ohne diese Berg'sche Rinde zu sehen, wird jeder urtheilsfähige Leser sie für durchaus von der obengeschilderten Payta-China verschieden erklären müssen.

Schluss. Die wissenschaftlich nicht mehr genügenden Beschreibungen von weisser Chinarinde, welche sich noch da und dort in pharmacognostischen Schriften finden, z. B. bei Guibourt*) oder Martiny,**) scheinen mir auch nicht dafür zu sprechen, dass die von Hesse untersuchte Rinde schon früher bekannt gewesen sei. Ich komme daher zum Schlusse, diese durch ihren Alkaloïdgehalt bemerkenswerthe Rinde sei eine neu auf dem Markte erschienene. Sollte sich meine Vermuthung bestätigen, dass sie einer Cinchonee, aber nicht einer Cinchona angehört, so wäre sie doppelt merkwürdig durch ihr um 1 Aeq. Kohlenstoff von Cinchonin abweichendes Alkaloïd und ihre spindelförmigen starken Baströhren, welche denen der echten Chinarinden so sehr ähnlich sehen.

II. China cuprea.

Unter verschiedenen interessanten Chinarinden, welche mir unlängst durch Herrn Dr. O. Hesse vorgelegt wurden, zeichnet sich eine durch ihre lebhaft rothe Farbe und auffallende Dichte aus. Wer nur einigermaassen mit echten Chinarinden vertraut ist, wird diese schön rothe Rinde nicht zu jenen zählen. Um so mehr überraschte mich daher die Angabe des genannten Chemikers, dass sie ungefähr 1 pC.

---

*) Drogues simples III (1869) 186.

**) Rohwaarenkunde I (1843) 384, auch Annalen der Pharm. XXV, 79.

Chinin enthalte, ein Befund, der mich zu näherer Prüfung der Rinde aufforderte.

Abstammung. Die nachfolgenden Ermittelungen sprechen dafür, dass dieselbe einem Baume aus der Gruppe der Cinchoneen angehöre, doch lässt sich hierüber leider nichts Näheres angeben. Die Rinde ist seit einigen Monaten wiederholt auf dem Londoner Markte erschienen, wie Herr Dr. Hesse mir berichtet.*)

Aeussere Beschaffenheit. Diese Rinde bildet Röhren oder rinnenförmige, bis 4 Cm. breite, bis 32 Cm. lange und 1 bis 4 Millimeter dicke Stücke von der bereits angedeuteten Farbe, welche weit entschiedener roth genannt werden muss, als die der China rubra. Indem ich die fragliche Rinde als kupferroth bezeichne, darf ich aber die ausdrückliche Bemerkung nicht unterlassen, dass ich die Farbe nur mit derjenigen vergleiche, welche uns z. B. an etwas matt angelaufenen kupfernen Geräthen entgegentritt und keineswegs mit der blank gescheuerten Oberfläche des Metalles. Der Vergleich ist, wie es ja meist der Fall ist, nur bis zu einem gewissen Grade zutreffend, aber das Colorit der Rinde ist ein höchst eigenthümliches, das nicht leicht verwechselt werden kann.

Die rothe Farbe gehört dem Gewebe des Bastes und der Mittelrinde an, die wenigen noch vorhandenen Korkreste sind grau oder bräunlich, die Innenfläche braunroth. Die dickern Stücke sind sehr hart, schwer zu schneiden und zu brechen; dünnere Stücke bieten einen sehr grobkörnigen, weder faserigen noch blätterigen Querbruch dar; es gilt dieses auch von den stärksten rinnenförmigen Stücken. Der Länge nach bricht die Rinde splitterig, beinahe sägenförmig, was mit dem unregelmässigen Verlaufe der Bastbündel zusammenhängt. Derselbe lässt sich schon mit der Loupe sehr gut verfolgen, da die Korkbedeckung und Mittelrinde gewöhnlich

*) Herr J. E. Howard, dem ich eine Probe der China cuprea sandte, theilt mir mit, dass er sie auf dem Londoner Markte schon 1857 bemerkt und ebenfalls chininhaltig gefunden habe.

fehlen. Die glänzenden, gelblichen Bastbündel treten alsdann in Form eines in die Länge gezogenen Strickwerkes aus dem rothen Grundgewebe hervor.

Geschmack. Er entwickelt sich sehr langsam, ist aber ziemlich stark und rein bitter.

Mikroskopischer Bau. Der Querschnitt zeigt ein sehr dichtes gleichförmiges Gefüge mit geschlängelten Markstrahlen. Bei stärkerer Vergrösserung sieht man, dass dieselben einreihig oder 3 bis 4 Reihen stark in den Bast eintreten, sich allmählig erweitern und zuletzt in der Mittelrinde verlieren. Der innerste Theil des Bastes besteht aus reinem Parenchym, welches scharf von den Baststrahlen abgegrenzt ist. Diese enthalten als auffallendsten Antheil sehr zahlreiche dichtgedrängte Baströhren von grünlich gelber Farbe. Im Querschnitte sind dieselben rundlich, ihre Wandungen mehr oder weniger verdickt, aber fast immer eine deutliche Höhlung einschliessend; sehr oft ist letztere so weit wie die Dicke der Wandung, nicht selten übertrifft der Durchmesser des Lumens die Wanddicke. Zwischen den Baströhren treten auch radiale Streifen von Bastparenchym auf, welche nur im Längsschnitte gut von den (secundären) Markstrahlen zu unterscheiden sind. Die dichtgedrängten nicht vollständig verholzten Baströhren weichen demnach wesentlich von denjenigen der echten Cinchonen ab, schon wenn der Querschnitt unserer kupferfarbigen China in Betracht gezogen wird, noch weit mehr aber auf dem tangentialen Längsschnitte. Hier finden wir dünne, lange, sehr dicht in einander verflochtene Baströhren als vorherrschenden Bestandtheil der Innenrinde. Diese bietet also im Ganzen ein Bild dar, wie es bisher bei keiner unzweifelhaft „echten" Chinarinde beobachtet worden ist.

Wo noch Kork vorhanden ist, pflegt in unserer Rinde auch die Mittelrinde noch erhalten zu sein; ich habe nirgends Borkenbildung wahrgenommen. In der Mittelrinde sind nicht sehr zahlreiche gelbe Steinzellen eingestreut, entweder vereinzelt, oder zu kleinen Gruppen zusammengestellt. Durch ihre geringe Verlängerung in tangentialer Richtung oder geradezu annähernd kugelige Gestalt weichen sie von analo-

gen Zellen der echten Chinarinden ab. Auf Saftschläuche bin ich in der kupferrothen Rinde nicht gestossen. Als ferneres auffallendes Merkmal verdienen ihre Korkzellen hervorgehoben zu werden. Sie bieten die gewöhnliche Anordnung und tafelförmige Gestalt dar, sind aber mit sehr starken, gelben Wänden versehen, oder aber geradezu knorpelig verdickt. Wo noch eine Höhlung übrig bleibt, ist sie von braunem, festen Inhalte erfüllt, welcher auch in den Baströhren enthalten ist. Stark verdünntes weingeistiges Eisenchlorid färbt diesen Stoff schmutzig grün; denselben Ton nimmt überhaupt das gesammte Gewebe an, die verdickten Wände der Baströhren, Steinzellen und des Korkes ausgenommen. — Die parenchymatischen Zellen enthalten reichlich Amylum; die dem Baste angehörigen auch Calciumoxalat, doch immer nur in geringer Menge und in undeutlich krystallinischer Form.

Alkaloïdgehalt. Während diese Rinde nicht den Bau zeigt, welchen wir bei den wahren Chinarinden zu finden gewohnt sind, auch schon äusserlich mit denselben nicht übereinstimmt, liefert sie doch, wie schon angegeben, eine nicht unerhebliche Menge Chinin. Damit steht im Einklange, dass sie auch die 1858 von Grahe in Kasan aufgefundene Reaction*) giebt. Wird nemlich ein nur wenige Kubik-Millimeter grosses Stück der Rinde im geschlossenen Glasröhrchen erhitzt, so verdichten sich die flüchtigsten Theile der Destillationsproducte zu einem schön roth gefärbten Theer. — Hesse hat in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft (1871. p. 818) die Analysen der kupferfarbigen Rinde veröffentlicht.

Vergleichung mit ähnlichen Rinden. Es liegt nahe, im Hinblicke auf China cuprea, der sogenannten China nova**) zu gedenken, der Rinde von Buena magnifolia Weddell (Synon. Cinchona magnifolia Ruiz et Pavon, Ladenbergia magnifolia Klotzsch, Cinchona oblongifolia Mutis).

---

*) S. mein Lehrb. der Pharmacognosie p. 410.

**) S. mein Lehrb. d. Pharmacogn. 400.

In der That besteht eine gewisse Aehnlichkeit zwischen beiden, doch ist die Färbung der China nova nicht roth, sondern zimmtbraun.*) Ihr anatomischer Bau bietet freilich denselben Plan dar, wie China cuprea, weicht aber durch die zahlreichen grossen Milchsaftschläuche ab, auch sind die Wände der Korkzellen dünn, oft sogar zart, durchaus nicht knorpelig verdickt.**) Die China nova ist mir bis jetzt immer nur in sehr starken, bis 1 Centimeter dicken, mit glattem Korke bedeckten Röhren oder Halbröhren vorgekommen, während die China cuprea aus dünneren, meist ganz von Kork entblössten Stücken besteht. Selbst wenn man die Altersverschiedenheit berücksichtigt, so dürfte doch die augenscheinlich leicht ausführbare Beseitigung des Korkes bei der kupferrothen Rinde einen tiefern Grund haben. Mehr individueller Eigenthümlichkeit, besonders dem Altersunterschiede, mag dagegen der Umstand zugeschrieben werden, dass die China nova weit reicher an Steinzellen ist, worunter viele sehr stark in tangentialer Richtung gestreckte. Dagegen giebt die China nova die Grahe'sche Reaction durchaus nicht, das heisst die flüchtigsten Antheile des Theeres sehen gelblich, nicht roth aus. Niemand hat auch Alkaloïde in dieser Rinde sicher nachgewiesen, obwohl Howard z. B. darin mehrmals gefunden hat „a minute proportion of some substance which behaves like an alkaloid. Its taste is more hot than bitter; it is soluble in ether and gives a light green colour with chlorine and ammonia."***) Auch Pelletier und Caventou wollten in China nova eine unendlich geringe Menge Alkaloïd getroffen haben. — Hesse hingegen hat China nova durchaus frei von Alkaloïd gefunden.

---

*) Howard (N. Quinolog. fol. 77) nennt zwar die China nova purpurroth, aber ein von ihm selbst erhaltenes Stück ist höchstens rothbraun, jedenfalls von der Färbung der in Frage stehenden kupferrothen Rinde völlig verschieden. — Frisch mag vielleicht die China nova auch lebhafter gefärbt sein.

**) Berg's Abbildung, Taf. X der Chinarinden d. pharmacogn. Sammlung zu Berlin, finde ich richtig.

***) N. Quinol. sub voc. C. magnifolia, fol. 77.

Auf Weddell*) gestützt, betrachte ich die Cinchona oblongifolia von Mutis als identisch mit Buena magnifolia, allein Rampon,**) dem in diesen Fragen eine nicht zu unterschätzende an Ort und Stelle gesammelte Erfahrung zur Seite steht, vermuthet, dass dem nicht so sei. Die China nova des Handels leitet er von Buena magnifolia ab, zieht aber die Rinde, welche Delondre und Bouchardat in ihrer Quinologie Tab. 21 als Quinquina rouge pâle Nouvelle Grenade, qualité inférieure, abgebildet haben, zu der nach ihm selbständigen C. oblongifolia. Auch Wiggers,***) welcher diese letztere Rinde unter dem Namen China von Ocanna aufführt, hält sie nicht für identisch mit der China nova.†) Man könnte daher vermuthen, dass eine der von Delondre und Bouchardat abgebildeten Rinden unserer kupferfarbenen China entspreche. Die in jener Abbildung gegebene Färbung ist jedoch braun, nicht entschieden roth, doch ist hierauf kaum viel Gewicht zu legen, mehr aber auf den grossen Unterschied im Bruche. Die Bilder der Quinologie zeigen ganz entschieden langfädigen Bruch und die Verfasser nennen die braunrothen Stücke auch wirklich langfaserig brechend, die blassrothe Rinde kurzfaserig. Als bezeichnend für letztere heben sie aber weiter noch hervor, dass ihre kurzen Fasern sich leicht herauslösen lassen (fibres courtes qui se détachent facilement, p. 40). Aus dieser Rinde hatte Ossian Henry 0,013 pC. Chininsulfat erhalten.

---

*) Linnean society's Journal VI. 185.

**) In Bouchardat's Annuaire de thérapeutique 1866. 166.

***) Handb. d. Pharmacogn. 1864. 427.

†) Ebenso Phoebus, die Delondre-Bouchardat'schen Chinarinden 57 und Howard N. Quinol. fol. 77 unten. — Ich erinnere mich auch in der Sammlung der Originalrinden von Pavon, welche im British Museum liegt, unter dem Namen C. oblongifolia eine Rinde gesehen zu haben, welche durch hellere Färbung stark von China nova abweicht. Was ich von Howard als C. oblongifolia erhalten habe, kann ich dagegen nicht von Ch. nova unterscheiden, obwohl auch Howard, wenigstens noch in der N. Quinologia, C. magnifolia und C. oblongifolia trennt.

Leider besitze ich die authentischen Rinden von Delondre und Bouchardat nicht und sie sind auch nicht mehr zu beschaffen; aber was ich eben erwähnt habe, führt mit Nothwendigkeit zum Schlusse, dass die von Hesse und von mir untersuchte kupferrothe Rinde mit den von D. und B. abgebildeten nicht übereinkomme, obwohl sie ihnen sicherlich nahe steht.

Der Vollständigkeit wegen möge noch erwähnt werden, dass die Rinde der Arariba rubra Martius, aus der Familie der Rubiaceen-Gardenieen, worin das interessante sauerstofffreie Alkaloïd Aribin vorkommt,*) mit unserer kupferfarbenen Chinarinde keine Aehnlichkeit hat. Wer diese beiden Rinden jemals gesehen hat, wird sie nicht verwechseln; die der Arariba giebt auch braungelben, nicht rothen Theer.

Allgemeine Betrachtungen. In der vorstehenden Notiz ist vielfach die Rede von echten oder wahren und von falschen Chinarinden. Ueber die Fassung dieser Begriffe sind die Pharmacognosten ziemlich einig,**) so dass man wohl die Frage erörtern durfte, ob die Chinabasen auf die echten Cinchonen wirklich beschränkt seien. Ziemlich allgemein wurde bisher den sogenannten falschen Chinarinden ein Alkaloïdgehalt abgesprochen. Schon Phoebus***) hatte jedoch diesen Satz beanstandet; allein das Vorkommen von ein paar Zehntausendsteln oder gar nur Hunderttausendsteln von Alkaloïd in einigen der sogenannten falschen Chinarinden konnte doch in meinen Augen nicht füglich als vollgültiger Beweis gelten. Man durfte sich wohl ein Versehen denken, wo es sich um so ungeheuer kleine Mengen handelte.

In der China cuprea, welcher diese Notiz gewidmet ist, hat aber jetzt einer derjenigen Chemiker, welche ohne Frage mit den Chinaalkaloïden am allerbesten vertraut sind, ungefähr ein Procent Chinin nebst etwas Cinchonin nachgewiesen;

---

*) Gmelins Organ. Chem. IV. 1949.

**) Siehe z. B. Vogl, Commentar z. österr. Pharmacop. I. 248 bis 282. Flückiger, Pharmacogn. 370. 415.

***) Die Delondre-Bouchardat'schen Chinarinden 55. 556.

Dr. Hesse's oben angeführte Resultate lassen nun in dieser Hinsicht durchaus keinem Zweifel mehr Raum. Diese Rinde, wie ich sie aus der Hand des genannten Chemikers empfangen habe, zeigt aber den Bau, welcher bisher den falschen Chinarinden zugeschrieben worden ist. Unter diesen letztern findet sich also wenigstens eine, welche zuverlässig eine ganz erhebliche Menge Chinin enthält, so dass die von Phoebus ausgesprochenen Zweifel jetzt vollkommen gerechtfertigt erscheinen. Diese Bedeutung der fraglichen Rinde, für welche ich bis auf weiteres im Einverständnisse mit Hesse den Namen China cuprea gebrauche, in das richtige Licht zu setzen, schien mir der Mühe werth. Dadurch ist die Schranke zwischen echten und falschen Chinarinden durchbrochen und die Hoffnung vereitelt, chemische Unterschiede herbeiziehen zu können, wo die botanischen Merkmale im Stiche lassen. Denn sollte sich auch wider alles Erwarten die hier besprochene kupferrothe Rinde dereinst als einer wahren mit von unten an aufspringenden Kapseln und allen übrigen guten Kennzeichen ausgestatteten Cinchona angehörig erweisen, so ist immerhin der Bau der erstern durchaus abweichend von der bisher in der sogenannten echten Chinarinden beobachteten Structur. Ohne Zweifel wird die Zeit noch mehr derartiger Uebergänge aufdecken und auch hier den Beweis liefern, dass Sprünge in der Natur seltener vorkommen, als ungenügende Erkenntniss oft anzunehmen geneigt ist.

In der fraglichen Rinde also finden wir die Alkaloïde der „echten" China vereinigt mit der anatomischen Beschaffenheit, welche bisher ausschliesslich den „falschen" Chinarinden zugeschrieben worden ist. Demgemäss sind diese beiden Begriffe zu modificiren; in mir wenigstens unerwarteter Weise erhalten durch die Analysen von Hesse die sogenannten falschen Chinarinden eine erneute Bedeutung. Die hier geschilderte kupferrothe China dürfen wir vermuthlich als Vorläufer anderer Uebergangsformen auffassen.

Ueber die Eigenschaften und Kennzeichen eines guten, ächten tonquinensischen Moschus.

Von Chr. Rump.*)

Dem October-Bericht von Rump & Lehners fügte ich folgende Bemerkungen wegen des Bezuges von Moschus an:

„Unser direct bezogener Moschus ex vesicis empfiehlt sich besonders durch seine Kriterien der Aechtheit. Es gehört nach unseren vielseitigen Erfahrungen nachgerade zu den Vorurtheilen der Praxis, als sollte der Moschus nur dann als ächt anzusehen sein, wenn man ihn selbst den Beuteln entnommen hat, dass also ein Bezug von exvesicirtem Moschus nicht zu gestatten sei. Gerade das Umgekehrte ist heutigen Tags das Richtigere. Der Droguist soll noch aufkommen, der für den Inhalt der von ihm als best versandten Moschusbeutel einstehen könnte. Fast kein Beutel ist irgend einer der vielseitigen Manipulationen entgangen, die die Waare alteriren, immer aber den Käufer benachtheiligen. Es ist der Mühe werth, sie hier einmal aufzuzählen:

Erstens: der Inhalt ist theilweise dem frischen Beutel entnommen und dadurch das Verhältniss in der Ausbeute an reinem Moschus zum leeren Beutel zum Nachtheil des Käufers gestört.

Zweitens: der durch theilweise Entnahme des Inhalts erleichterte Beutel ist wieder durch heterogene Stoffe beschwert, als da sind Streifen oder kleine Würfel von der Haut eines Thieres, Bleikugeln oder Haut aus der Innenseite anderer Moschusbeutel, Horn- oder Klauenstückchen.

Drittens: man hat die Moschusbeutel ganz entleert und an dessen Statt eine mehr oder weniger gefälschte Masse eingebracht.

Diese Verfälschungen bestehen wohl hauptsächlich in Zumischung geringerer Sorten Moschus z. B. des cabardinischen, mag auch theilweise getrocknetes Blut sein, wir haben es

---

*) Hannover, Schrift und Druck von Fr. Culemann, 1871. Vom Herrn Verfasser zum Wiederabdruck in unserem Archiv mitgetheilt. *H. L.*

nicht der Mühe werth geachtet, dies näher zu untersuchen, denn gefälscht ist gefälscht, und uns mit dieser Thatsache begnügt. Eine solche Versetzung des Moschus mag nun geschickt angefangen sein, immer aber geht dabei das Hauptkriterium eines guten Moschus verloren, es fehlen die verschieden grossen Kugeln, die ihn charakterisiren und die, wie es scheint, nicht nachzukünsteln sind, während der cabardinische stets eine salbenartige oder in trocknem Zustande compacte Masse bildet. Der Inhalt solcher gefälschter Beutel ist dann gleichmässig krümelig trocken oder compact schmierig, oder trocken, dabei häufig mit einem weissen salzartigen Beschlage versehen; manchmal übelriechend, urinös oder ammoniakalisch.

Zu allen diesen Manipulationen bietet nun die äussere Beschaffenheit des Moschusbeutels die beste Gelegenheit, da er mit einer natürlichen Oeffnung versehen ist und die noch frische Haut eine Dehnbarkeit besitzt, die wir an den mumienartig aufgetrockneten Beuteln nicht mehr wahrnehmen. Es ist daher natürlich, dass diese Verfälschungen an den Exportplätzen geschehen.

Eine vierte Art der Verfälschung mag in London mit den trocknen Beuteln vorgenommen werden, indem man die durch vorsichtiges Ausschneiden ihres Inhaltes beraubten Beutel aufweicht, mit gefälschter Masse füllt, und so geschickt wie möglich wieder zunäht. Gewiss ist, dass dort die leeren Beutel sehr gesucht und hoch bezahlt werden. Ein solcher Moschus ist nie durch unsere Hände gegangen, davor schützte uns die Reellität und Umsicht unserer Commissionäre, die nur beauftragt sind, beste Waare für uns anzukaufen, wobei aber die oben gerügten Uebelstände nicht auszuschliessen sind.

Der Moschus wird von China in 1 Pfund haltenden viereckigen Blechdosen verschickt, die jede einzeln in einem mit Seide überzogenen Kästchen stecken. Er geht aber nicht anders in die Hände der europäischen Käufer über, als wenn jeder Beutel für sich angesehn und äusserlich gut befunden ist, zum Zeichen dessen das Seidenpapier mit der rohen chine-

sischen Malerei einer Moschusjagd, in welches jeder Beutel eingewickelt ist, gestempelt ist „finest selected Tonquin Musk.“

Nach diesem Allen ist es klar, dass mehr Moschusmasse in den Handel kommt, als die vorhandenen Beutel enthalten und diese überschiessende Masse kommt als Moschus ex vesicis auf den Markt. Dabei hört nun aller Betrug für den Kenner sofort auf, und der Vortheil ist schon so für den Händler, dass er den zweiten Betrug entbehren kann, indem er den doppelten Preis erhält.

Wir müssen gestehen, wir waren von dem allgemeinen Vorurtheil selbst so angesteckt, dass wir erst seit kurzer Zeit den ersten Versuch wagten, exvesicirten Moschus anzukaufen, der aber so evident günstig ausfiel, und wobei uns die langjährige Erfahrung bei dem Untersuchen des Inhaltes der besten Moschusbeutel, ein so sicheres Urtheil an die Hand gab, dass wir überrascht wurden.

Die Verfälschungen und Veränderungen 1 und 2, die man mit Moschus in Beuteln vorgenommen hat, sind die günstigsten, denn was man an Moschus erhält, ist wenigstens ächt und unvermischt, man hat nur Einbusse an der Ausbeute, nichts desto weniger wird darüber am meisten Wesen gemacht, während man die andere Adulteration der Masse weniger als solche erkennt, wenn man nicht wirklich echten Moschus unter Händen gehabt hat.

Heute kann ich obige Bemerkungen dahin vervollständigen, dass ich auch den thatsächlichen Nachweis liefere, dass der den frischen Beuteln entnommene Moschus kräftiger ist, als ebenso ächter, wenn er in der Haut eingeschlossen und ausgetrocknet ist.

Es ist nemlich bisher nie gelungen, das riechende Princip für sich daraus darzustellen, und doch ist es wohl unbestritten, dass darin die ganze Eigenthümlichkeit des Moschus beruht. Ich werde jetzt nachweisen, dass dasselbe besteht:

1) aus freiem kohlensauren Ammoniak;

2) aus einer Spur Buttersäure oder einer ähnlichen Säure und

3) einem neutralen eigenthümlichen äther. Oele.

Die mit verhältnissmässig grössten und besten Materiale ausgeführte Analyse des Moschus finde ich vom Jahre 1803 im Berliner Jahrbuche für die Pharmacie, durch Herrn J. H. Thiemann, Apotheker in Berlin. Derselbe operirte mit Hunderten von Granen, konnte aber keinen Nachweis eines ätherischen Oeles liefern, obschon er darauf besonders Acht hatte, weil frühere Analytiker dasselbe gefunden haben wollten.

Geiger und Reimann haben ebenfalls das riechende Princip nicht isoliren können (s. Magaz. für Pharmacie Bd. 21. p. 58).

Thiemann, dem ich um so lieber folge, als seine Untersuchungen, trotz der fortgeschrittenen Wissenschaft ihren praktischen Werth nicht verloren haben, bewies zuerst, dass ächter, guter Moschus stets einen bedeutenden Gehalt an kohlensaurem Ammoniak haben müsse, was damals von allen Autoritäten verneint wurde. „Wenn Moschus, mit Pottasche gerieben, einen flüchtigen Geruch entwickelt, so ist er verfälscht," sagen Hagen, Westrumb, Trommsdorff, Dörffurth und Scherf. Man kann hieraus, wie an keinem andern Beispiele besser, ersehen, wie sich Vorurtheile und falsche Ansichten festsetzen können. Einer hatte dem Andern nachgesprochen, ohne selbst zu prüfen. Oder, wie ich später zeigen werde, sie hatten Alle nur sogen. russischen Moschus unter Händen gehabt.

Thiemann will darin 9 pCt. Ammoniak gefunden haben; ferner fand er, dass Weingeist, über Moschus abgezogen, keine Spur des riechenden Principes mit hinüber nimmt.

Von den Stoffen, die er fand, interessirt uns noch besonders das mit Aether ausziehbare Fett, was er für Wachs anspricht, ich will es Cholesterin nennen. Seine Beschreibung eines guten Moschus passt ganz auf den von uns empfohlenen exvesicirten Moschus. Der Gang seiner Analyse bestand im Wesentlichen aus:

1) Destillation mit Wasser, wobei kein ätherisches Oel sich abschied, trotzdem 100 Gran in Arbeit genommen waren.

2) Bestimmung der in Wasser löslichen Bestandtheile, die er zu 90 pCt. angiebt; Andere geben 66 pCt. an.

3) Ausziehen mit Weingeist, der 50 pCt. aufnahm.
4) Extraction mit Aether.
5) Bestimmung des freien Ammoniaks.

Ausserdem bestimmte er die Aschenbestandtheile und constatirte einen wesentlichen Unterschied zwischen dem tonquinensischen und cabardinischen Moschus, da die Asche des letzteren nur Kalk, die des ersteren auch Kali und Natron enthielt.

Im Wesentlichen haben wir jetzt noch ebenso zu verfahren und verzichteten erst darauf, dem Gegenstande noch neue Seiten abgewinnen zu können; jedoch eine Betrachtung bewog mich, den Versuch zu wagen, nemlich, ob nicht der spec. Geruch des Moschus in irgend einer fetten Säure begründet oder damit vergesellschaftet sein könnte, wovon bei dem damaligen Stande der Wissenschaft noch keine Rede war.

Zwei Gramme Moschus wurden mit 50 Grammen mit etwas Phosphorsäure angesäuerten Wasser unter abwechselndem Zusatze von reinem Wasser so lange destillirt, bis 45 Grm. übergegangen waren. Das Destillat war trübe, mit einer fettigen Haut überzogen, roch stark nach Moschus und reagirte sauer. Von Salzsäure fand sich nur eine Spur darin. Nach Zusatz von etwas Aetzkaliflüssigkeit wurde das Destillat der Rectification unterworfen bis zur Hälfte. Hiebei schieden sich deutliche Oeltröpfchen aus, deren Geruch angenehm moschusartig. Hierauf wurde der Rückstand in der Retorte mit Phosphorsäure angesäuert und abdestillirt, wobei ein saures Destillat erhalten wurde, das den Geruch nach Buttersäure neben schwachem Moschusgeruch deutlich erkennen liess.

Beim Eintragen des Moschus in die schon heisse saure Flüssigkeit entstand ein merkliches Aufbrausen von entweichender Kohlensäure.

Nach diesem vorläufigen Versuche, der an sich schon in Bezug auf das riechende Prinzip ein entscheidendes Resultat gegeben, obgleich nur 32 Gran nach altem Gewicht in Arbeit genommen waren, unternahm ich noch die Destillation einer grösseren Quantität von 15 Grm., in der Hoffnung, eine

grössere Menge des äther. Oeles zu erhalten, und den Gehalt an Ammoniak und an Säure, die ich für Buttersäure ansprach, zu bestimmen.

Zu dem Ende destillirte ich zunächst mit reinem Wasser. Es entwickelten sich aus der Flüssigkeit bei der Erwärmung zuerst kleine Gasblasen, von Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks herrührend, beim Kochen aber warfen sich erst eine Zeitlang grosse schillernde Seifenblasen auf, die auf eine innige natürliche Mischung der fetten mit den ammoniakalischen Bestandtheilen des Moschus schliessen liessen, weil sie später, als das Ammoniak überdestillirt sein musste, weg fielen.

Die Destillation wurde 2 Stunden lang fortgesetzt, und dann unterbrochen, obschon noch nicht aller Moschusgeruch verschwunden war.

Das Destillat erforderte 4,3 Gr. Phosphorsäure von 1,13 spec. Gew. zur Sättigung, was einem Gehalte an kohlensaurem Ammoniak von 1,22 Gr. = 8% entspricht. Die Gegenwart von Propylamin war nicht nachzuweisen.

Nach gehöriger Uebersättigung mit Säure, um etwa gebundene fette Säure zu zersetzen, wurde nochmals destillirt und die Hälfte abgezogen, wobei allerdings mehr ätherisches Oel in Tropfen auftrat, aber doch noch nicht so viel, um diese abnehmen zu können. Die freigewordene Buttersäure erwies sich so unbedeutend, dass mit 3 Tropfen Kaliflüssigkeit die saure Reaction verschwand, wesshalb weiter keine Rücksicht auf sie genommen wurde. Ein Versuch, durch Zusatz von Kali aus dem Moschus noch etwas durch Destillation zu entziehen, gab ein negatives Resultat.

Noch ist zu bemerken, dass aus dem Retorteninhalt, nach Zusatz von Säure sich ein käsiges Gerinnsel abschied.

Somit wäre also im Wesentlichen Alles durch den kleinen Versuch mit zwei Grammen entschieden, theils durch die angewandte Methode, hauptsächlich aber in Folge der Güte des angewandten Materials, quod erat demonstrandum.

Das ätherische Oel durch wiederholte Destillation anzusammeln, gelang um so weniger, als es nur schwer und desshalb langsam übergeht. Selbst als zwei Drittel des ersten

Destillates übergegangen waren, roch der Rückstand noch stark nach Moschus und gab bei fernerer Destillation den angenehmen Geruch, den ein kleiner Antheil Moschus einem Parfüm mittheilt. Das ätherische Oel des Moschus ist farblos, leichter als Wasser und in demselben in geringem Grade löslich. Das zuletzt übergehende war stearoptenhaltig. Sein Geruch ist der des feinsten Moschus und haftet ebenso an den Kleidungsstücken.

Die grosse Extensivität des Moschusgeruch erklärt sich daraus ungezwungen. Die Einwirkung auf unsere Geruchsorgane bildet seine Eigenthümlichkeit, dem durch kein chem. Reagens beizukommen ist. Für viele Personen ist er widerwärtig, vollends, wenn sich die Erinnerung an ein trauriges Ereigniss in der Krankenstube damit verbindet. Für Andere, speciell auch für mich, ist sein Geruch das feinste Parfüm, während mir beim Zibeth und Patchouli übel zu Muthe wird. Soll ich von einer Einwirkung auf den Organismus reden, so war solche nach der Destillation der grösseren Masse keineswegs unangenehm, nahm namentlich nicht im Geringsten die Kopfnerven ein, vielmehr war derselbe aufweckend, heiter stimmend, was auch durch die medic. Praxis bestätigt wird.

Die Intensität und Extensivität des Moschusgeruchs steht aber namentlich in der Thierwelt nicht vereinzelt da. Auf welche Entfernungen hin wittert das Raubthier seine Beute, erkennt der Hund die Spur des Wildes, wie die seines Herrn! Welche unglückliche Wesen wären wir aber, wenn wir diese selbe Geruchs-Empfindlichkeit besässen.

Hinsichtlich der Zerstörbarkeit des Moschusgeruchs habe ich einige Versuche mit dem Destillate gemacht, namentlich dasselbe in siedende officinelle Salpetersäure gegeben, ohne dass der Geruch alsbald zerstört worden wäre. Aehnlich andauernd ist der Geruch des Juchtenleders, Kreosots, Patchouli etc. Chlor zerstört ihn sogleich, Schwefelsäure bräunt sich mit dem Geruchsprincip, Kali wirkt nicht darauf ein.

In der pharmaceutischen Praxis erzählt man sich manche Vorfälle, wie der Geruch von Moschuspulvern durch zufällige Combination mit Zucker, Sulfur aurat., Zimmtöl etc. ganz ver-

schwunden sei. Ein solches Verschwinden erklärt sich nicht aus einer leichten Zerstörbarkeit des riechenden Prinzips, da es gerade seine Eigenthümlichkeit ist, lange zu dauern, eher aus seiner Eigenschaft, an Gegenständen zu haften; Zucker hat bekanntlich die Eigenschaft ätherische Oele zu binden, Sulfur aurat. enthält häufig freie schweflige Säure, auch wenn er so beschaffen wäre, wie ihn die Pharmacopöe nur verlangt, dass er nemlich nicht sauer schmeckt, ist auch ein sehr fein vertheilter Körper, und was nun vollends den Zimmtölzucker anlangt, so ist dieser gewiss im Stande, den Moschus zu überschreien, man verzeihe den bildlichen Ausdruck. Solche Erfahrungen sind schlecht nachzumachen; man weiss auch, wie Wenige im Stande sind, eine gute Beobachtung zu machen; ich bin eher geneigt, die Ursache in der wenig kräftigen Beschaffenheit des Moschus zu finden, wozu mich spätere Betrachtungen führten.

Somit ist wohl erwiesen, dass es zu den widerlegten Vorurtheilen gehört, als sei ächter Moschus nur in Beuteln zu beziehen, so lange nemlich die bisherige unverfälschte Quelle anhält.

Dass sie anhalte, ist Sache guter Droguisten, die sich ein Urtheil haben bilden können, und jede verdächtige Waare von der Hand weisen, um nicht in die Lage zu kommen, solche ihren Kunden als gut auflegen zu müssen.

Es ist aber schliesslich auch gar nicht schwer, selbst für den weniger Erfahrenen, die Aechtheit und Güte des Moschus zu erkennen, wenn auch von dem Aussehen der Beutel vollständig abzusehen ist.

Der tonquinens. Moschus bildet nie eine salbenartige Masse, kann desshalb auch nie von diesem Zustande in einen zusammenhängenden mehr oder weniger trockenen Kuchen übergehen, wie der cabardinische Moschus, er besteht vielmehr aus linsen- bis erbsengrossen und noch grösseren Klümpchen von dunkler, fast schwarzbrauner Farbe, die sich weich anfühlen, mit dem Messer scharf und leicht durchschneiden lassen, und mit einer zarten Haut durchsetzt sind, die beim Auflösen in Wasser zurückbleibt. Wahrscheinlich

sind dies Epithelialzellen, an denen die Moschusmaterie sich ausgeschieden hat und die allmählig abgestossen werden. Durch die Bewegung des Thieres beim Laufen ballen sie sich dann zu länglichen oder runden Klümpchen zusammen. Hat man hierauf Acht und solchen Moschus unter Händen gehabt, so ist man vor aller Verfälschung sicher. Spelzen von kleinen Gräsern und Haare laufen stets mit unter. Der Geruch ist, was man nennt fein, jedoch darüber lässt sich streiten, und ist nicht zu beschreiben, je frischer der Moschus, um so penetranter; aus eingetrockneten Beuteln genommen, ist er milder. Seine Löslichkeit in Weingeist ist nicht gross, in Wasser zertheilt er sich und lässt, wie oben bemerkt, Häute zurück, und um so weniger Rückstand, je vollständiger das Ammoniak noch in der Mischung enthalten ist und vermöge einer seifenartigen Verbindung die Löslichkeit bedingt.

Moschus, der in der Form von grobem Schnupftaback gemahlen vorkommt, ist sicher Beuteln mit verfälschtem Inhalt entnommen, dessen Untersuchung nicht der Mühe lohnt, und solcher ist es, von dem geschrieben steht: „Du sollst ihn nicht kaufen."

Ein Moschus, der von Parfümeurs noch vorgezogen wird, ist sogen. Assammoschus. Die Beutel sind flacher und mit viel Bauchhaut versehen, desshalb weniger ergiebig und werden wenig gekauft.

Der cabardinische riecht urinös, ist anfangs weich, salbenartig und trocknet später zu einer festen Masse ein. Er wird gewiss vielfach zum Versetzen von tonquin. Moschus gebraucht, an und für sich findet er wenig Käufer.

Bezüglich der Dauerfähigkeit des Moschusgeruches diene zum Beweise, dass der Rückstand nach zweistündiger Destillation noch hartnäckig nach Moschus riecht. Etwas Aehnliches finden wir indess häufiger; man denke nur an Valeriana, deren Extract noch den specif. Geruch erkennen lässt. Wie ist aber auch die Zusammensetzung so zu sagen darauf berechnet, die flüchtigen Bestandtheile durch die nicht flüchtigen zu fixiren, wie greifen sie in einander, das Oel, das Ammoniak und das Fett!

Man braucht desshalb auch nicht nach einer besondern Ursache seiner Entstehung zu suchen, wie z. B., dass der Geruch sich fortwährend bilde aus den Bestandtheilen des Moschus, er dunstet eben sehr langsam ab und unsere Geruchsnerven sind äusserst empfindlich dagegen. Ambra und Moschus bilden ein häufig zusammengestelltes Paar, während die erstere so gut wie gar keinen Geruch besitzt, aber der Parfumeur ihn doch aufs Höchste schätzt, weil er die Gerüche fixirt; ein solches Fixirungsmittel besitzt der Moschus in seinem cholesterinartigen Fette.

Dass ich mit Beschreibung des ächten tonquin. Moschus keine überflüssige Arbeit gethan habe, erweist sich aus den Beschreibungen der Pharmakologen und Pharmakopöen. Alle beginnen damit, dass die Masse anfangs, oder frisch salbenartig sein, später aus kleinen Körnern bestehen soll; nun kann aber eine salbenartige Masse nur zu einer compacten Masse eintrocknen, wie es der sogen. cabard. Moschus thut.*) Die Lösung soll bald neutral, bald alkalisch, ja sogar zuweilen sauer reagiren. Man ging davon aus, dass anscheinend unverletzte Beutel die ächte Waare repräsentiren mussten, und da kam allerdings diese verschiedene Masse zu Tage. Aechter, guter tonquin. Moschus bildet immer eine aus Körnern von Stecknadelkopf- bis über Erbsen-Grösse bestehende Masse, ist stets ammoniakalisch, zum bei weitem grössten Theile in Wasser löslich unter Zurücklassung von zarten Membranen. Um nun dem Visitator den Beweis zu geben, dass der Moschus richtig beschaffen sei, soll derselbe unzerrieben aufgehoben werden, was auch zur Haltbarkeit nicht

*) Das Richtige hat schon Wildenow in seinem Aufsatze über die Naturgeschichte des Moschusthieres im Berliner Jahrbuch für Pharmacie vom Jahre 1803. „Die Verfälschung der Moschusbeutel verstehen besonders die Chinesen und Thibetaner. Erstere wissen allerhand Mischungen zu machen, die nicht so leicht zu entdecken sind; letztere sollen besonders durch Bleikügelchen deren Gewicht zu vermehren suchen. Der Moschus hat aber in den Beuteln an den frisch getödteten Thieren sogleich die Farbe und Consistenz, die man an dem in den Handel kommenden bemerkt.“

unwesentlich beiträgt. Das Verbot, den Moschus nur in Beuteln zu beziehen, ist dahin abzuändern, dass der Apotheker sich zuvor von dem Inhalt der Beutel überzeugt haben soll, ehe er zum Ankauf schreitet, oder, was dasselbe sagen will, dass er ihn erst aus den Beuteln kauft.*) Zerriebener und durch ein Sieb getriebener Moschus ist zurückzuweisen, da er keine Garantie für die Aechtheit mehr bietet. Er darf nicht getrocknet werden, sondern werde beim Dispensiren mit den ihm adhärirenden zarten Häutchen verrieben oder sollte Jemand daran Anstoss nehmen, da wir täglich in unseren Fleischspeisen davon Massen zu uns nehmen? Sollte es vorkommen, dass vom Arzte das gewöhnliche Vehikel von Zucker zu knapp bemessen wäre, um Pulver damit herzustellen, so muss es freistehen, dasselbe so weit zu vermehren, dass ein Pulver entsteht. Schon Dyrssen und Göbel haben, wie ich eben lese, die Behauptung aufgestellt, dass niemals ein unverletzter Bisambeutel gefunden werde, sondern jeder derselben in irgend einer unbekannten Weise bearbeitet und der eingeschlossene Bisam dadurch partiell verändert worden sei. Jahrelange Beobachtungen haben mir dieses bestätigt, aber aus diesem Dilemma war nicht heraus zu kommen, bis sich eine Quelle für den auf diese Weise gewonnenen ächten Moschus fand, an welche sich zu wenden bisher ein strenges Verbot hinderte.

Der Verbrauch von Moschus hat gegen frühere Zeiten bedeutend nachgelassen, nur grössere Geschäfte haben noch Verwendung für den ganzen Inhalt eines Moschusbeutels. Also war das Gebot schon längst unhaltbar geworden. Für unser Deutschland wird es wohl nie an gutem, ächten Moschus ex vesicis fehlen, mögen sich Andere mit dem deteriorirten Inhalt der Beutel begnügen. Für die neue Pharmacopöe schlage ich nun folgende Formel vor:

---

*) Durch die Bestimmung, der Moschus darf nicht ausser den Beuteln gekauft werden, gab man sich ein Armuthszeugniss bei Revisionen, man sagte damit, wenn Du mir nicht bezeugst, dass er ächt ist, ich weiss es nicht.

Moschus.

Secretum in folliculo proprio Moschi moschiferi, animalis in Asia viventis. Massa granulosa consistentiae pilularis nigro fusca e granulis constans, magnitudine usque ad lentis immo ad pisi, pinguiter nitens, cultro faciliter dissicanda, in sectura opaca. In aqua maxima ex parte dissolvenda membrana tenuia relinquens, solutio acidis effervescens. In spiritu et aethere minus solubilis. Odoris peculiaris penetrantis, subammoniacalis. Kali hydrico contrita gas ammoniaci exhalans. A quisquiliis, pilis et frustulis singulis membrani separanda et in vasis bene clausis, sed non in forma pulveris asservanda. Sub nomine Moschi tonquinensis ex China affertur.

Sollte Jemand nach allem Diesen kommen und sagen, du hast nur pro domo gesprochen, ich habe nur gute und durchaus unverfälschte Moschus-Beutel unter Händen gehabt, so erwidere ich dagegen, ein einzelner Apotheker mag dies wohl für sich behaupten können, aber kein Droguist. Ferner könnte man versucht werden, zu glauben, es sei das früher besser gewesen, aber die Schlauheit und Geriebenheit der Chinesen datirt nicht von gestern, vielleicht schon von der Sündfluth her, es ist im Gegentheile leicht, den Beweis zu führen, dass es früher weit schlechter mit dem Bezug von gutem Moschus bestellt gewesen ist, als heute.

Die von Herrn Apotheker Thiemann aufgeführten Schriftsteller, die als Autoritäten im Apothekerfache gelten dürfen, haben, weil sie die Anwesenheit von Ammoniak im ächten Moschus bestreiten, nie ächten Moschus unter Händen gehabt. Entweder war es nur sogen. russischer, der wirklich kein Ammoniak enthält, oder verfälschte und vertrocknete Masse, ein corpus sine anima. „Zum Teufel war der Spiritus, das Phlegma war geblieben."

Ferner: Im Jahre 1825, im 22. Bande des Repertorium für die Pharmacie von Buchner, schreibt Friedr. Jobst an den Herausgeber: „Dieser Tage war ich endlich so glücklich, meine vieljährigen und unaufhaltsam verfolgten Nachforschungen, ächten Moschus zu erhalten, mit einem theilweisen

Erfolg gekrönt zu sehen.“ Nun beschreibt er denselben: „Die Beutel sind ungenäht (sic!) und mit dem feingeaderten Unterhäutchen ganz geschlossen; sie enthalten eine ganz trockne, aus harten Klümpchen, dem getrockneten Blute ähnliche Masse, woran auch noch das innere Zellgewebe sichtbar ist.“ Nach meiner bescheidenen Ansicht ist ihm damit noch nicht einmal das beste Zeugniss ertheilt. Zum Beweise aber, wie hoch er ihn hält, bricht er in die Hyperbel aus: „Der Geruch ist so ausgezeichnet, so fein, angenehm durchdringend, dass ich fast sagen möchte, ein leerer Beutel von diesem ist mir lieber, als ein voller von denen, wie solche jetzt so häufig im Handel vorkommen.“ Sie taugen nemlich beide nichts. Schliesslich bedauert er, dass er nur eine Kleinigkeit habe auftreiben können; ferner geht aus dem Schreiben seine Ansicht noch hervor, dass der Moschus künstlich mit Ammoniak geschwängert werde, was ich bestreiten muss.

Nein, der Droguenhandel wird rationeller betrieben als vordem, und schlechte, wie verfälschte Waare findet immer weniger Käufer.

Wenn ich oben den Werth des Moschus in seinen Gehalt an ätherischem Oele gesetzt habe, so muss ich nachträglich noch Gewicht auf den Gehalt an kohlensaurem Ammoniak legen. Mit dem letztern geht auch das erstere theilweise hinweg und nur dem durchdringenden Geruche des äther. Oeles ist es zuzuschreiben, dass die Qualitätsbezeichnungen bisher so unbestimmt ausfallen konnten. Ist an der medic. Wirksamkeit des Moschus nicht zu zweifeln, so wird sich bei richtigerer Beurtheilung der Drogue später eine grössere Uebereinstimmung darin herausstellen.

Sollte einer der Herren Chemiker vor der Kostbarkeit des Materiales nicht zurückschrecken und Lust haben, sich von den Eigenschaften des ätherischen Oeles etc. zu unterrichten, so sind wir gern bereit, das nöthige Material zum Kostenpreise dazu zu liefern; sechzig Gramme möchten genügen.

Hannover, den 1. December 1871.

B. Monatsbericht.

I. Chemie.

Schwefelwasserstoffgas

wird nach Galletly vortheilhaft bereitet, indem man gleiche Theile Paraffin und Schwefel in einem Glaskolben etwas über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt. Beim Erkalten hört die Gasentwicklung auf, beginnt aber beim Erhitzen von Neuem. Statt des Paraffins kann man auch käufliche Stearinsäure gebrauchen, in diesem Falle condensirt sich jedoch im Gasleitungsrohr leicht eine milchige Flüssigkeit, wahrscheinlich Wasser mit feinzertheiltem Schwefel. (*Americ. Journ. of Pharmacy Fourth Ser. Novbr. 1871. Vol. I. Nr. XI. p. 513.*). *Wp.*

Umwandlung des Chlorals in Aldehyd durch umgekehrte Substitution.

Sie geht nach J. Personne mit grosser Leichtigkeit bei Anwendung von Zink in einer sauren Flüssigkeit vor sich. Man braucht nur etwas Zinkspähne in eine mittelst SO^3 oder HCl angesäuerte Lösung von Chloralhydrat zu bringen, um bald den Geruch des Aldehyds wahrzunehmen.

Nimmt man diese Arbeit in einer Retorte vor, die mit einer durch Eis gut abgekühlten Vorlage versehen ist, und beachtet man, die Säure nur in sehr kleinen Mengen nach und nach zuzusetzen, während der Bauch der Retorte gegen 50^0 erwärmt ist, so lässt sich eine hinlängl. grosse Menge Aldehyd hervorbringen, so dass man ihn rectificiren und so viel Aldehyd-Ammoniak darstellen kann, um alle chrakte-

ristischen Reactionen desselben damit vornehmen zu können. Ausser dem Aldehyd entsteht auch eine beträchtl. Menge der mit dem Aldehyd polymeren Verbindungen, namentl. Paraldehyd, welcher auf der destill. Flüssigkeit als ölige Schicht schwimmt.

Personne stellte ausserdem die Verbindung des Ammoniaks mit dem wasserfreien Chloral $H^3N, C^4HCl^3O^2$ dar, welche dem Aldehyd-Ammoniak ganz vergleichbar ist. Man lässt ganz langsam trocknes H^3Ngas in ein Gefäss treten, welches eine sehr kleine Menge gut abgekühltes wasserfreies Chloral enthält. Das Chloral-Ammoniak ist eine weisse, schmelzbare, flüchtige Substanz, deren Geruch dem des Aldehyd-Ammoniaks vergleichbar ist. Bei Behandlung mit conc. Schwefelsäure giebt es wieder wasserfreies Chloral unter Bildung von schwefels. Ammoniak. Durch Wasser wird es in Chloroform und ameisens. Ammoniak zerlegt.

Wenn man hierbei mit mehr als 2 bis 3 Grm. Chloral arbeitet, und das H^3N nicht sehr langsam zuleitet, so erhitzt sich die Masse und ausser dem Chloral-Ammoniak erhält man viel syrupartige Flüssigkeit, welche aus Chloroform C^2HCl^3 und Formamid $C^2HO^2H^2N$ besteht. Aus letzterem erhielt Personne durch Behandlung mit wasserfreier PO^5 Blausäure. Zusammen mit der bereits bekannten Verbindung des Chlorals mit dem zweifach schwefligs. Natron lassen die mitgetheilten Thatsachen keinen Zweifel mehr, dass das Chloral als dreifach gechlorter Aldehyd zu betrachten sei. (*Compt. rend. 71, 227; daraus in Annalen d. Chem. u. Pharm. Januar 1871; Bd. 157, S. 113—115.*)

H. L.

Die Ueberführung des Allylalkohols in Propylalkohol

ist B. Tollens gelungen, indem er entwässerten Allylalkohol mit seinem gleichen Gewichte Aetzkali am umgekehrten Liebig'schen Kühler im Oelbade bei 155° C. erhitzte.

Es entweicht Wasserstoffgas. Nach beendigter Zersetzung setzt man Wasser zu und destillirt ab. Auf dem Destillat schwimmen Oeltropfen. Das wässrige Destillat giebt durch system. Destilliren und Abscheiden mit kohlens. Kali eine nicht unbeträchtl. Menge einer alkohol. brennbaren Flüssigkeit,

welche zum grössten Theil zwischen 80 und 100° übergeht. Durch Ueberführung des Productes in Bromüre und Acetate, Trennung dieser durch Fractioniren, wurden dieselben gereinigt, endlich der regenerirte Propylalkohol durch chroms. Kali und Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt.

Neben Propylalkohol und Propionsäure entstehen bei dieser Reaction: Aethylalkohol, Ameisensäure, alkoholartige Producte von C^6- und C^9-Gehalt (Mesityloxyd und Phoron?) und saure Producte $C^8H^{13}O^3$ oder $C^9H^{14}O^2$, die sich vielleicht vom Phoron ableiten. — Die Constitution des normalen Propylalkohols wird jetzt allgemein als CH^3‿CH^2‿CH^2OH angenommen; die des Isopropylalkohols dagegen als CH^3‿$CHOH$‿CH^3. Da sich der Allylalkohol in Propylalkohol überführen lässt, so kann man mit Tollens demselben die Formel CH^2⁐CH‿CH^2OH zutheilen. Für das Propylen gilt wohl allgemein die Formel CH^2⁐CH‿CH^3, für das daraus leicht entstehende Allyljodür die Formel CH^2⁐CH‿CH^2J.

Tollens bemerkt, dass ihm schon vor mehren Jahren A. Baubigny empfohlen habe, die Reaction zwischen Allylalkohol und Kali zu versuchen; letzterer erwartete nemlich, dass der Allylalkohol aldehydartig Propylalkohol und Propionsäure bilden würde. (*Ann. Ch. Pharm. Juli 1871; 159, 92—105.*). *H. L.*

Ueber normale Valeriansäure

haben Ad. Lieben u. A. Rossi Untersuchungen veröffentlicht. Sie erhielten dieselbe aus normalem Cyanbutyl durch Kochen mit weingeistigem Kali.

Das normale Butylchlorür,-bromür oder- jodür wird mit mehr als der äquivalenten Menge Cyankalium und mit Weingeist von 85 Proc. in Glasröhren eingeschmolzen und 2 Tage hindurch auf 100 bis 110° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren wird die alkohol. Flüssigkeit, welche das Cyanbutyl in Lösung hält zur Trockne destillirt, in das Destillat festes Kali eingetragen und am Rückflusskühler 1 bis 2 Tage gekocht, bis sich kein H^3N mehr entwickelt. Der eigenthüml. widrige Geruch des Cyanbutyls verschwindet dabei nicht ganz. Man destillirt nun den Weingeist vollständig ab und giesst auch wohl noch etwas Wasser

auf den Rückstand, um wieder abzudestilliren. (Das alkoholische Destillat haben L. und R. statt gewöhnl. Weingeist als Zusatz zum Chlorbutyl und KCy bei neuen Bereitungen von Valeriansäure verwendet; es enthält neben H^3N stets Mono-, Di- und Tributylammin, die sich bei Darstellung grösserer Mengen von Valeriansäure leicht als Nebenproduct gewinnen lassen (siehe bei Butylammin S. 150.) Der Destillationsrückstand besteht aus valerians. Kali nebst überschüssigem Aetzkali; er wurde in Wasser gelöst mit Schwefelsäure annähernd neutralisirt, das niederfallende KO,SO^3 auf Leinwand abfiltrirt, ausgepresst und etwas gewaschen. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft und warm mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich die freie Valeriansäure als ölige Schicht abschied, die abgehoben wurde; aus der unteren wässrigen Schicht konnte durch Destillation noch etwas Valeriansäure gewonnen werden. Die Säure wurde noch mit etwas Wasser gewaschen u. der Destillation unterworfen, wobei nach Beseitigung der ersten wasserhaltigen Tropfen sogleich ein reines Product erhalten wurde, das in dem Temperaturintervall von $1^0,5$ vollständig überging.

Die Analyse des wiederholt destill. Products von constantem Siedepunkt gab folgende, der Formel der Valeriansäure $C^5H^{10}O^2$ entsprechenden Resultate: 0,4148 Grm. gaben 0,8917 CO^2 und 0,3593 H^2O. In 100 Theilen also:

	berechnet.	gefunden.
C	= 58,82	58,63
H	= 9,80	9,62
O	= 31,38	—
	100,00.	

Die normale Valeriansäure $C^5H^{10}O^2$ besitzt einen Geruch, der sich mehr dem der reinen Buttersäure als dem der gewöhnlichen Valeriansäure nähert. In einem verkorkten Gefässe auf — 16^0 abgekühlt, wurde sie nicht fest, sondern nur etwas dicklich.

1 C.C. Säure vermag bei 16^0 etwa 0,1 C.C. Wasser vollständig aufzulösen; setzt man mehr Wasser zu, so bildet dieses eine untere Schicht, auf der die Säure schwimmt, bis nach Anwendung von 27 C.C. Wasser auf 1 C.C. Säure vollständige Lösung eintritt. Spec. Gew. (bezogen auf Wasser von den gleichen Temperaturen): 0,9577 bei 0^0; 0,9415 bei 20^0; 0,9284 bei 40^0; 0,9034 bei $99^0,3$ (hierbei befand sich das Densimeter im Dampf von siedendem Wasser bei auf

0° reducirtem Barometerstand von 740,7 M. M. entsprechend 99°,3).

Der Siedepunkt bei dem auf 0° reducirten Barometerstand 736 M.M. = 185° C. (die berücksichtigte Correction f. d. herausragenden Quecksilberfaden = 3°,8).

Bei einer anderen über 200 Grm. betragenden Partie normaler Valeriansäure einer anderen Bereitung, die L. u. R. auch für rein hielten, die aber nicht analysirt worden war, wurde bei auf 0° reducirtem Bar. 736,8 M.M. der corrigirte Siedepunkt 184° gefunden. Man muss also einstweilen 184 bis 185° Cels. bei 736 M.M. Druck als Siedepunkt der normalen Valeriansäure annehmen.

Der Siedepunkt der gewöhnlichen Valeriansäure, die durch Oxydation von optisch-inactivem Amylalkohol erhalten wurde, liegt bei 175° Cels.

Die aus Baldrianwurzeln bereitete Säure ist mit der inactiven Säure identisch (Erlenmeyer, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, 900).

Die Constitution dieser Säure ergiebt sich einerseits aus dem von Erlenmeyer gelieferten Nachweis, dass sie durch Zersetzung des aus Gährungsbutylalkohol bereiteten Cyanbutyls ensteht; andererseits aus der von Frankland und Duppa ausgeführten Synthese der Isopropacetsäure, deren Eigenschaften völlig mit denen der aus inactivem Amylalkohol bereiteten Valeriansäure übereinstimmen. Sie wird durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} CH\smile CH^2\smile CO^2H$$ ausgedrückt.

Die Constitution der aus optisch-activem Amylalkohol bereiteten rechtsdrehenden Valeriansäure, deren Siedepunkt nach Pedler bei 170° liegt (Ann. Ch. Pharm. 147, 246) ist noch nicht fest gestellt.

Die hier beschriebene normale Valeriansäure ist ein neuer Körper, der schon durch den höheren Siedepunkt von der aus Gährungsamylalkohol bereiteten Säure verschieden ist. Die Art ihrer Gewinnung leitet zu der Formel

$$CH^3\smile CH^2\smile CH^2\smile CH^2\smile CO^2H.$$

Schneider (Zeitschr. f. Chem. 1869, 342) giebt an, normale Valeriansäure durch Behandlung eines Gemenges von Jodäthyl und der Beilstein'schen β-Jodpropionsäure mit fein zertheiltem Silber erhalten zu haben, beschreibt aber ihre Eigenschaften nicht. —

Natriumvalerat, durch Sättigen der freien Säure mit Natriumcarbonat bereitet, ist ein weisses, ausserordentlich leichtlösl. Salz, das nicht in Krystallen erhalten werden konnte. Die in der Wärme gesättigte Lösung wird beim Erkalten so dick und gallertartig, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass sein Inhalt ausfliesst.

Baryumvalerat $= Ba(C^5H^9O^2)^2$ wurde durch Sättigen der freien Säure mit Baryumcarbonat, zuletzt mit Aetzbaryt und Entfernung des überschüssigen Baryts durch CO^2 dargestellt.

Es ist in der Hitze löslicher als in der Kälte, so dass die heiss gesättigte Lösung beim Abkühlen einen in kleinen Blättchen anschiessenden dicken Krystallbrei bildet. Das lufttrockne Salz ist neutral und wasserfrei. Es enthält das bei 110° C. getrocknete Salz, 40,41 Proc. Baryum; 100 Th. einer bei 10° gesättigten Lösung enthalten 16,906 Theile Baryumvalerat.

Calciumvalerat $= Ca(C^5H^9O^2)^2 + H^2O$ wurde durch Sättigen der freien Säure mit Kalkmilch dargestellt. Das durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnl. Temp. in kleinen, fettglänzenden Blättchen auskrystallisirende Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches es schon bei 100° C., rascher bei etwas höherer Temp. verliert. Das wasserfreie Salz zieht an der Luft Wasser an. Im wasserhaltigen Salze wurden 15,42 Proc. Calcium und 6,81 Proc. Wasser gefunden. (Berechnet 15,39 Proc. Ca und 6,92% Wasser.)

Die Lösung des Calciumvalerats zeigt ein dem Calciumbutyrat sehr ähnliches Verhalten. Die kaltgesättigte Lösung scheidet nemlich beim Erhitzen reichlich glänzende Krystallblättchen ab, die sich beim Erkalten zum grossen Theil, wenn auch nicht vollständig wieder lösen. Andrerseits giebt eine heiss gesättigte Lösung beim Abkühlen einen reichlichen kryst. Niederschlag, der sich jedoch, wenn die Temp. auf die gewöhnl. herabsinkt, zum grossen Theil wieder löst. Demnach scheint das Calciumvalerat ein Löslichkeitsminimum bei etwa 70° Cels. zu haben. Auch in zugeschmolzenen Glasröhren verhält sich die Lösung wie angegeben: eine vollständige Lösung tritt nicht wieder ein. Es wird also wohl eine Abscheidung eines Theiles der Valeriansäure und Bildung eines basischen Salzes die Ursache dieser Erscheinung sein; das schwerlösl. basische Salz widersteht dann der lösenden Einwirkung der verdünnten kalten, freien Säure. Das Salz wird vom Wasser schwierig benetzt.

100 Theile einer bei circa 20° gesättigten wässrigen Lösung enthalten 8,0809 Theile wasserfreies Calciumvalerat.

Manganvalerat = $Mn(C^5H^9O^2)^2 + H^2O$, wird bei 100° C wasserfrei. Durch Sättigen der Säure mit Manganoxydulhydrat bereitet. Die nur schwach rosenroth gefärbte Lösung wurde bei gewöhnl. Temp. im Vacuum über HO, SO^3 verdunstet. Das in kleinen Krystallen ausgeschiedene Salz ist in der Kälte viel lösl., als in der Wärme, daher eine nicht einmal gesättigte Lösung beim Erhitzen einen Mangansalz-Niederschlag abscheidet, der sich, wenn das Erhitzen nur kurze Zeit gedauert, beim Abkühlen wieder löst, bei längerer Dauer der Erhitzung aber nur theilweise wieder in Lösung geht.

Kupfervalerat = $Cu(C^5H^9O^2)^2$ wird durch Fällung einer Kupfervitriollösung durch eine solche von valerians. Natron bereitet; es ist ein schwer lösliches, blaugrünes. krystallinisches Salz, das vom Wasser noch weniger benetzt wird, als die vorhergehenden Salze. Aus einer kaltbereiteten Lösung scheiden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure mikroskopische, dunkelgrüne Kryställchen ab, zusammengewachsene, prismatische Nadeln, die, zu Pulver zerrieben, eine hellere, mehr bläuliche Farbe annehmen. Das Salz ist wasserfrei und enthält 24 Proc. Cu (gefunden); berechnet 23,89% Cu. Auch dieses Salz ist in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte, und seine Lösungen trüben sich beim Erwärmen, wobei zugleich immer etwas basisches Salz entsteht, das sich beim Abkühlen nicht mehr auflöst.

Zinkvalerat = $Zn(C^5H^9O^2)^2$ wurde durch Sättigen der freien Säure mit Zinkoxydhydrat bereitet und durch Abdunsten der Lösung im Vacuum bei gewöhnl. Temp. in Form dünner, glänzender, durchsichtiger Krystallblättchen, die sich fettig anfühlen, erhalten.

Die zwischen Papier ausgepressten, dann über HO, SO^3 gestandenen Krystalle erwiesen sich als wasserfreies, neutrales Salz. Dieses lieferte bei der Analyse 24,64 Proc. Zink; die obige Formel verlangt 24,4 Proc. Zink. Die Lösung auch dieses Salzes trübt sich beim Erwärmen, und der Niederschlag verschwindet grossentheils wieder beim Erkalten.

Die Bestimmung der Löslichkeit wurde diesmal in der Weise ausgeführt, dass man bei gewöhnl. Temp. eine Lösung von Zinkvalerat im Vacuum über HO, SO^3 bis zur reichlichen Abscheidung von Krystallen verdunsten liess und dann in einem Theile der überstehenden gesättigten Lösung den Salz-

gehalt bestimmte. 100 Theile der bei 24 bis 25° C. gesättigten Lösung enthielten 2,54 Theile Zinkvalerat.

Wenn man das mitgetheilte Verhalten der Salze der normalen Valeriansäure mit den Angaben über das Verhalten der Salze der gewöhnl. Valeriansäure vergleicht, so ergeben sich ziemlich erhebliche Unterschiede. So wird das Baryumsalz der gewöhnl. Valeriansäure von Einigen als unkrystallisirbar beschrieben, nach Anderen kryst. es mit 2 Molekulen Krystallwasser, während das normale Baryumvalerat in wasserfreien Krystallen erhalten wurde; auch wäre das gewöhnliche Salz viel löslicher als das normale.

Das gewöhnl. Kupfervalerat wird von Trommsdorff als leicht lösl. bezeichnet, während das normale Salz schwer löslich ist.

Das Zinksalz der gewöhnl. Valeriansäure (aus Amylalkohol oder auch aus Baldrianwurzel) zersetzt sich nach Stalmann (Ann. Chem. Pharm. 147, 132) schon bei 80°, was mit dem normalen Salze nicht der Fall ist.

Bloss für das Zinksalz findet sich eine Angabe, dass seine Lösung sich beim Erwärmen trübt, während es nicht unwahrscheinlich ist, dass diese so augenfällige Eigenthümlichkeit, der man bei den normalen Valeraten begegnet, ebenso wie die Neigung zur Bildung schwer lösl. basischer Salze auch bei den Salzen der gewöhnl. Säure angetroffen werden dürfte. L. und R. haben wenigstens beim Calciumsalz der gewöhnl. Valeriansäure gefunden, dass seine kalte, gesättigte Lösung beim Erhitzen einen Niederschlag giebt.

Uebereinstimmend mit den alten Angaben von Dumas und Stas (Ann. chim. phys. [2] 73, 134) und mit den neueren von Stalmann (am o. c. O.) erhielten L. und R. durch Oxydation aus Gährungsamylalkohol eine Valeriansäure, die ein syrupartiges Baryumsalz lieferte, das auch bei sehr langem Stehen nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Dieselbe Säure gab ein Calciumsalz, dessen Lösung beim Verdunsten im Vacuum, statt zu krystallisiren, sich mit einer durchsichtigen colloïdalen Haut bedeckte, aber, an die Luft gebracht, alsbald zu einer Krystallmasse erstarrte.

Der Amylalkohol, der zur Bereitung der Säure gedient hatte, zeigte nur eine sehr schwach drehende Wirkung auf das polarisirte Licht. Wenn demnach, wie Erlenmeyer (Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870, 900) angegeben hat, die Säure aus inactivem Amylalkohol ein leicht

krystallisirendes, die aus activem Amylalkohol ein gummiartiges Baryumsalz liefert, so scheint es, dass schon die Gegenwart einer geringen Menge activer Säure genügt, um die Krystallisation des Baryumsalzes der inactiven Säure zu verhindern. (*Ann. Ch. Pharm. Juli 1871, 159, 58 bis 69.*). *H. L.*

Ueber normalen Amylalkohol und normale Capronsäure.

Ad. Lieben und A. Rossi haben, wie angegeben, aus Gährungsbuttersäure normalen Butylalkohol und aus diesem normale Valeriansäure bereitet. Letztere Säure diente ihnen nun als Ausgangspunkt zur Gewinnung des normalen Amylalkohols. Hierzu wurde normaler valeriansaurer Kalk mit ameisens. Kalk innig gemengt, in kleinen Portionen, zu 10 Grammen des Gemenges, der trocknen Destillation unterworfen, genau in der Weise, wie früher beim normalen Butylalkohol angegeben. Das Destillat bestand reichlich zur Hälfte aus Valeraldehyd, der bei circa 102^0 siedet und durch fractionirte Destillation von den höher siedenden empyreumatischen Substanzen getrennt wurde. Er erfordert einen beträchtl. Ueberschuss von Wasser zur Lösung, besitzt einen dem gewöhnl. Valeral ähnl. Geruch und giebt mit Natriumbisulfit unter starker Erwärmung eine krystall. Verbindung.

Zur Umwandlung in normalen Amylalkohol wurde dieser Valeraldehyd in 30 Th. Wasser eingetragen, die zur Lösung nicht ausreichten und mit Natriumamalgam und Schwefelsäure in der Weise behandelt, wie beim Butylalkohol beschrieben. Der rohe Amylalkohol wurde mit Kalk entwässert und durch fractionirte Destillation gereinigt. Die Ausbeute war sehr befriedigend. Durch Digestion mit Kalk, dann Baryt, schliesslich Natrium wurde der zur Analyse bestimmte Amylalkohol völlig entwässert.

0,2226 Gramm gaben 0,5585 CO^2 und 0,278 H^2O.

In 100 Theilen nach der Formel $C^5H^{12}O$

	berechnet.	gefunden.
Kohlenstoff	68,18	68,42
Wasserstoff	13,64	13,88
Sauerstoff	18,18	
	100,00.	

Dieser normale Amylalkohol $C^5H^{12}O$ ist eine wasserhelle Flüssigkeit, deren Geruch mit dem des Gährungsamylalkohols Aehnlichkeit hat. Sein Siedepunkt wurde in zwei Bestimmungen bei 137^0 unter dem auf 0^0 reducirten Barometerstande von 740 M.M. gefunden (bei der einen Bestimmung war die ganze Thermometercolonne im Dampfe, bei der anderen betrug die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 1^0,7). Er liegt also erheblich höher, als der des isomeren Gährungsamylalkohols.

Spec. Gew. (bezogen auf Wasser von den gleichen Temperaturen) 0,8296 bei 0^0; 0,8168 bei 20^0; 0,8065 bei 40^0; 0,7835 bei 99^0,15.*)

(*Das Densimeter befand sich im Dampfe von siedendem Wasser bei auf 0^0 reducirtem Barometerstande 737,3 M.M. d. i. bei 99^0,15.)

Bei der Oxydation giebt der normale Amylalkohol Valeriansäure. Eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die mit etwas Amylalkohol in eine Röhre eingeschmolzen wurde, wirkte schon bei gewöhnl. Temp. unter starker Wärmerzeugung ein. Die Reaction wurde durch Erhitzen auf 85^0 vervollständigt. Als dann die Röhre geöffnet, ihr Inhalt abdestillirt und das saure Destillat mit kohlens. Silberoxyd gesättigt wurde, erhielt man ein weisses krystallinisches Salz, das durch die Analyse als Silbervalerat erkannt wurde. Es wurden daraus 51,69 Proc. Ag abgeschieden; die Formel $AgC^5H^9O^2$ verlangt 51,67 Proc. Silber.

Amylchlorür = $C^5H^{11}Cl$. Der normale Amylalkohol wurde mit HCl-Gas gesättigt und unter Zusatz von rauchender wässriger HCl in zugeschmolzenen Glasröhren durch 2 Tage erst auf 80^0, dann allmälig ansteigend bis 110^0 erhitzt. Die in den Glasröhren entstandenen 2 Schichten, die dann ihr gegenseitiges Volumverhältniss nicht mehr änderten, wurden hierauf getrennt, das Product erst mit rauchender Salzsäure zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Amylalkohol, dann mit alkalischem und reinen Wasser gewaschen, mit CaCl entwässert und durch fractionirte Destillation rein erhalten und analysirt.

Es siedet bei 106^0,6 unter dem auf 0^0 reduc. Druck von 739,8 M.M. (das Thermometer ganz im Dampf).

Spec. Gew. (bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen, und so auch später) 0,9013 bei 0^0; 0,8834 bei 20^0; 0,868 bei 40^0.

Amylbromür = $C^5H^{11}Br$. Gleich dem Vorigen, nur mit Anwendung von HBr-gas und rauchender, wässriger

HBr-Säure gewonnen. Siedet bei 128⁰,7 bei 739,4 M.M. auf 0⁰ reducirt (wobei f. d. herausragenden Hg-faden die berücksichtigte Correctur 1,⁰15 betrug).

Spec. Gew. = 1,246 bei 0⁰; 1,2234 bei 20⁰; 1,2044 bei 40⁰.

Amyljodür = $C^5H^{11}J$ wurde aus Amylchlorür mit Anwendung der von Ad. Lieben angegebenen Methode zur Verwandlung der Chlorüre in Jodüre (Sitzungsberichte d. Wiener Akad. 1868, 58) dargestellt. Siedet bei 155,⁰4 unter dem auf 0⁰ reducirten Barometerstand 739,3 M.M. (wobei die berücksichtigte Correction f. d. herausrag. Hg-Faden 2,⁰3 ausmachte).

Spec. Gew. = 1,5435 bei 0⁰; 1,5174 bei 20⁰; 1,4961 bei 40⁰.

Amylacetat = $C^5H^{11}.C^2H^3O^2$. Normales Jodamyl wurde mit Silberacetat, das mit Eisessig angefeuchtet war, in einen durch Eis gekühlten Kolben eingetragen, der mit einem Rückflusskühler verbunden war. Nach einiger Zeit trat schon bei gewöhnl. Temp. beim Umschütteln heftige Reaction unter Erwärmung ein. Zur Vervollständigung der Reaction erhitzte man den Kolben und unterhielt seinen Inhalt durch mehre Stunden in mässigem Sieden; dann wurde abdestillirt, das Destillat mit Kali neutralisirt, die dadurch abgeschiedene Schicht gewaschen und mit $CaCl^2$ entwässert. Aus 29 Gramm Amyljodür wurden so 18 Gramme Amyalcetát erhalten (statt der berechneten 19 Gramme). Das durch fractionirte Destillation alsbald rein erhaltene Product gab bei der Analyse Zahlen, die mit obiger Formel übereinstimmen.

Das normale Amylacetat siedet bei 148⁰,4 unter dem auf 0⁰ reducirten Druck 737 M.M. (wobei die Correction f. d. herausragende Hg-Faden 0⁰,75 betrug).

Spec. Gew. 0,8963 bei 0⁰; 0,8792 bei 20⁰; 0,8645 bei 40⁰.

Normale Capronsäure.

Lieben und Rossi bedienten sich theils des normalen Amylbromürs, theils auch des Jodürs, um das Cyanür und daraus weiter die normale Capronsäure darzustellen.

Das Bromür oder Jodür wurde mit überschüssigem Cyankalium und Weingeist von 85 Proc. in zugeschmolzenen Röhren auf 105⁰ durch 2 Tage erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde dann von dem festen Rückstande (der noch ausgepresst und mit Alkohol etwas gewaschen wurde) abgegossen und zur Trockne destillirt. In das Destillat trug man festes Kali ein und liess am Rückflusskühler so lange kochen,

bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte; hierauf wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und SO^3 bis nahezu zur Neutralisation versetzt. Das ausgeschiedene schwefels. Kali wurde abfiltrirt, ausgepresst und etwas gewaschen, das schwach alkalische Filtrat zur Trockne verdampft und mittelst SO^3 zersetzt. Dadurch schied sich die normale Capronsäure als ölige Schicht ab, die mit etwas Wasser gewaschen und der Destillation unterworfen wurde, wobei sie sich als reines Product von sehr annähernd constantem Siedepunkte erwies. Die Analyse führte zur Formel $C^6H^{12}O^2$.

Die normale Capronsäure $C^6H^{12}O^2$ ist eine wasserhelle, mit Wasser nicht mischbare, scharf sauer schmeckende Flüssigkeit, deren Geruch schwächer und minder unangenehm ist, als der der gewöhnl. Capronsäure. Ihr Siedepunkt wurde unter dem auf 0^0 reducirten Druck 738,5 M.M. bei 204^0,5 bis 205^0 C. gefunden, wobei die berücksichtigte Correction für den herausragenden Hg-Faden 5^0,8 ausmachte. (Eine mit demselben Thermometer vorgenommene Siedepunktsbestimmung von Capronsäure, die aus gewöhnl. Amylalkohol resp. Cyanamyl dargestellt worden war und die auf ihr optisches Verhalten geprüft ein sehr schwaches Drehungsvermögen zeigte, ergab 199^0,7 unter dem auf 0^0 reducirten Druck 732 M.M., wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 4^0,5 ausmachte.)

Spec. Gewicht der normalen Capronsäure (bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen): 0,9449 bei 0^0; 0,9294 bei 20^0C.; 0,9172 bei 40^0; 0,8947 bei 99^0,1. (Das Densimeter befand sich im Dampf von siedendem Wasser bei dem auf 0^0 reducirten Barometerstand 736,6 M.M., entsprechend einer Temp. v. 99^0,1).

Die Constitution des hier beschriebenen normalen Amylalkohols giebt sich aus seiner Bereitungsweise zu erkennen und kann durch die Formel

$CH^3\smile CH^2\smile CH^2\smile CH^2\smile CH^2\smile OH$ ausgedrückt werden.

Die Siedepunkte dieses Amylalkohols, seines Aldehyds und seiner sonstigen Abkömmlinge sind höher, als die an sämmtlichen bisher bekannten isomeren Verbindungen beobachteten, insbesondere höher als die Siedepunkte der entsprechenden aus Gährungsbutylalkohol bereiteten Verbindungen, mit denen die hier beschriebenen sonst grosse Aehnlichkeit haben.

Der durch Gährung entstandene Amylalkohol ist ein Gemenge von 2 isomeren Modificationen, einer

optisch activen und einer inactiven, von denen vorläufig nicht mit Sicherheit festgestellt ist, ob sie sich bloss durch ihr verschiedenes Verhalten gegen polarisirtes Licht oder auch durch verschiedene chemische Constitution unterscheiden; das Letztere ist wahrscheinlich.

Die Constitution des inactiven Gährungsamylalkohols lässt sich aus der durch Erlenmeyer und durch Frankland und Duppa festgestellten Constitution der ihm entsprechenden Valeriansäure erschliessen.

Für den optisch activen Gährungsamylalkohol mangelt es bis jetzt an sicheren Anhaltspunkten.

Der von Schorlemmer aus dem Kohlenwasserstoff C^5H^{12} aus Petroleum dargestellte Amylalkohol ist identisch mit dem aus Fuselöl. (Diese Beobachtung, aus der für den Amylwasserstoff des Steinöls die rationelle Formel $CH(CH^3)^2\smile CH^2\smile CH^3$ folgt, macht es einigermassen wahrscheinlich, dass auch die höheren Kohlenwasserstoff C^nH^{2n+2} des Steinöls die Gruppe $CH(CH^3)^2$ enthalten und dass sie demnach gar keine normalen Alkohole liefern können.)

Ausserdem kennt man an isomeren Alkoholen noch das Amylenhydrat und das Aethylallylhydrat von Wurtz, das aus Methylbutyryl von Friedel dargestellte Methylpropylcarbinol (das wohl mit Aethylallylhydrat identisch ist) und das Aethyldimethylcarbinol von Popoff.

Die Constitution der angeführten, bisher bekannten isomeren Amylalkohole lässt sich durch folgende rationelle Formeln ausdrücken:

Primäre Amylalkohole.		Secundäre Amylalkohole.		Tertiärer Amylalkohol.
CH^3	$CH^3\ CH^3$	CH^3	$CH^3\ CH^3$	CH^3
CH^2	\/	CH^2	\/	CH^2CH^3
CH^2	CH	CH^2	CH	\/
CH^2	CH^2	CH.OH	CH.OH	C.OH
$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	CH^3	CH^3	CH^3
Normaler Amylalkohol.	Optisch inactiver Gährungsamylalkohol.	Propylmethylcarbinol; Aethylallylhydrat.	Pseudopropylmethylcarbinol; Amylenhydrat.	Aethyldimethylcarbinol.
Siedet bei 137°	129—132°	120—123°	104—108°	98°,5—102°C.

Man sieht, dass ähnlich wie bei den isomeren Butylalkoholen die Siedepunkte vom tertiären zu dem normalen primären

Alkohol, der den höchsten Siedepunkt hat, steigen. Zur vollständigen Kenntniss der isomeren Amylalkohole, die uns heute die Theorie voraussehen lässt, fehlen noch 2 primäre und ein secundärer Alkohol.

Die Constitution der oben beschriebenen Capronsäure ergiebt sich aus der des Amylalkohols, der zu ihrer Bereitung diente, und wenn dieser der normale Alkohol ist, so folgt, dass die daraus dargestellte Säure normale Capronsäure ist, der die Formel $CH^3\smile CH^2\smile CH^2\smile CH^2\smile CH^2\smile CO^2H$ zukommt. (*Annal. Chem. Pharm. Juli 1871; 159, 70—79.*)

H. L.

Reinigung von Fetten.

Nach Baillot wird ein Kilogramm Fett mit zwei Litern Kalkwasser 2—3 Stungen lang erhitzt. Die nach dem Erkalten dickflüssig gewordene Masse wird abgegossen und zwischen Leinen oder Flanell gepresst. Der Presskuchen erlangt nach einigen Tagen eine vollkommene Weisse. Man kann ihn nöthigenfalls durch Behandlung mit angesäuertem Wasser ganz von etwa anhängendem Kalk befreien.

Nach Dubrunfaut verliert Fischthran seinen widerlichen Geruch völlig durch Erhitzen auf 330°. Ferner verflüchtigen sich nach ihm fette Säuren in einem Dampfstrome über 100°, während die neutralen Fette in dieser Temperatur nicht flüchtig sind. Endlich verhalten sich die letztern wie die fetten Säuren gegen Dampf, wenn sie zuvor auf 300 bis 330° C. erhitzt worden. Darnach verfährt man zur Reinigung von Fett, wie folgt: In einer passenden Pfanne wird dasselbe auf 140—150° erhitzt und mit kleinen Mengen Wasser besprengt. Der so erzeugte Wasserdampf durchdringt das Fett, zersetzt die neutralen Antheile, und die dadurch erzeugten fetten Säuren werden verflüchtigt. Das Product ist vollkommen rein.

Nach Wurtz und Wilm verflüchtigt sich beim Erhitzen von Rüböl in einem Dampfstrome von 116—120° ein scharfriechender Stoff, ohne dass bei dieser Temperatur das Oel saponificirt wird, wie das bei höherer Temperatur stattfindet. Durch Waschen mit einer schwachen, warmen Soda-

lösung entfernt man alle etwa vorhandenen Fettsäuren. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Nr. LXVII — LXX. Third. Ser. Octbr. 1871. p. 322.*). *Wp.*

Chinesisches Pfeffermünzöl,

von den Chinesen zu Einreibungen bei Gesichtsschmerz angewendet, zeigt nach Flückiger nicht die dem echten Pfeffermünzöl eigenthümliche Fluorescenz mit Salpetersäure, sondern bildet, damit gemischt, alsbald Krystalle eines Camphers, ähnlich wie das vor einigen Jahren im Handel vorkommende, feste japanische Pfeffermünzöl. Vielleicht wird letzteres durch Kälte aus dem flüssigen chinesichen Oel abgeschieden. Das japanische Oel hat nach Oppenheim und Gorup-Besanez die Formel $C^{10}H^{18} + H^{2}O$ und verhält sich wie ein Alkohol. Dies sogenannte Menthol scheint mit dem sich zuweilen aus Pfeffermünzöl abscheidenden Stearopten identisch zu sein. (*The Pharm. Journ. and Transact. Nr. LXVII — LXX. Third. Ser. Octbr. 1871. p. 321.*). *Wp.*

Das ätherische Oel von Andromeda Leschenaultii

besteht nach der Untersuchung von Braughton aus Methylsalicylsäure und ist fast identisch mit dem canadischen sogenannten Wintergreen-Oel. Der Strauch von A. ist in Indien sehr häufig. Aus dem Oele lässt sich eine sehr reine Carbolsäure darstellen. Zu dem Zwecke behandelt man es mit verdünnter Aetzkalilauge, wobei reiner Methylalkohol frei wird. Auf Zusatz einer Säure zu der alkalischen Lösung scheidet sich Salicylsäure in schönen Krystallen ab, welche beim Erhitzen mit Kalk oder Sand in einer eisernen Retorte vollkommen reine Carbolsäure liefern. (*The Pharm. Journ. and Transact. Nr. LXVII — LXX. Third. Ser. Octbr. 1871. p. 281.*). *Wp.*

Das wirksame Princip von Polygonum Hydropiper

ist nach Rademaker eine krystallisirbare Säure, welche er folgendermassen darstellte: Das Kraut wurde mit schwachem Weingeist erschöpft, der Weingeist im Wasserbade abdestillirt und die zurückgebliebene Flüssigkeit auf ein Drittel eingeengt, wobei sich eine harzige Masse ausschied. Die davon durch Filtriren gesonderte Flüssigkeit wurde mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und dann unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Gemisch von Schwefelblei und organischer Substanz wurde mit Aether behandelt, welcher beim freiwilligen Verdunsten die Säure in, dem Harnstoff ähnlichen Krystallen hinterliess.

Aus dem Fluidextract des Krauts erhielt er die Säure, indem er dasselbe auf jede Unze mit 5 Tropfen Salzsäure versetzte und dann mit Aether schüttelte. Die ätherische Flüssigkeit wurde mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei wieder mit Aether behandelt und dieser der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die sogenannte Polygonumsäure ist grün gefärbt, schmeckt scharf und bitter, reagirt starksauer und giebt mit Basen neutrale, gut krystallisirende Salze. Mit Ammoniak, Kalilauge und kohlensaurem Natron giebt sie gelbe Lösungen. Von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird sie gelb, von Schwefelsäure dunkelroth, später schwarz gefärbt. Der Niederschlag mit Bleiessig ist gelb, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gelblichweiss, mit Quecksilberchlorid grün. Chlorbaryum, Gold- und Platin-Chlorid, salpetersaures Silberoxyd bringen keine Veränderung hervor, schwefelsaures Kupferoxyd färbt schwach grün, Eisenchlorid macht die Lösung dunkler. (*Americ. Journ. and Transact. Fourth. Ser. Novbr. 1871. Vol. I. Nr. XI. p. 490.*).

Wp.

C. Literatur und Kritik.

L. Pfeiffer, Synonyma botanica locupletissima Generum, Sectionum vel Subgenerum ad finem anni 1858 promulgatorum. Vollständige Synonymik der bis zum Ende des Jahres 1858 publicirten botanischen Gattungen, Untergattungen und Abtheilungen. Zugleich systematische Uebersicht des ganzen Gewächsreiches mit den neueren Bereicherungen und Berichtigungen nach Endlicher's Schema zusammengestellt. Kassel 1870. Theodor Fischer. 8. 672 Seiten.

Unter diesem gar langathmigen Titel kündigt sich uns ein sehr verdienstliches, für jeden mit Botanik sich Beschäftigenden unentbehrliches Werk an. Natürlich ist der vorliegende Band nur der Vorläufer eines vollständigen „Nomenclator botanicus," welchen der Herr Verfasser bereits vollendet hat, wie wir durch einen Prospect der Verlagshandlung erfahren. Diese beiden Werke gehören unzertrennlich zusammen und wer das vorliegende anschafft, wird zu dessen wahrer Nutzbarmachung auch den Nomenclator besitzen müssen.

Zu bedauern ist, dass die beiden Werke die Synonymik und Nomenklatur nur bis zum Jahr 1858 behandeln. Wir erkennen vollständig die Schwierigkeit, ein derartiges Werk, welches so umfangreiche Vorarbeiten nöthig macht, bis zur Gegenwart fortzuführen, auch erfordert Druck und Correctur eine längere Zeit als gewöhnlich; indessen hätte es doch wohl ermöglicht werden können, das Werk bis zum Ausschluss einer allerhöchstens die letzten 5 Jahre umfassenden Frist fortzuführen, denn wenn auch das Werk im Jahr 1858 schon theilweise ausgearbeitet worden ist, so hätten doch leicht durch Nachträge und Einschiebungen die später hinzugekommenen Materialien in das Manuscript eingeschaltet werden können.

Dass der Verfasser im Wesentlichen Endlicher's System zu Grunde gelegt hat, halten wir im Ganzen für völlig richtig. Es hat zwar auch dieses System seine grossen Mängel, aber die Zeit zur Aufstellung eines Systems, welches allen Anforderungen der Morphologie genügte, dürfte schwerlich schon jetzt gekommen sein. Die Ausstattung des Werks ist gut. Ueber den Inhalt lässt sich wenig mittheilen, da er der Natur der Sache nach in einer trocknen Aufzählung besteht. Soweit wir das Werk durchgesehen haben, ist der Inhalt correct und vollständig. Bisweilen ist die Schreibweise etwas inconsequent. So werden die Balgpilze ganz richtig „Gasteromycetes" genannt; die Schleimpilze dagegen „Myxogastres," während es „Myxogasteres" heissen muss. *H.*

G. A. Pritzel, Thesaurus literaturae botanicae omnium gentium inde a rerum botanicarum initiis ad nostra usque tempora, quindecim millia opera recensens. Editio nova reformata. Fasciculus 1, Plag. 1—10 continens. Lipsiae: F. A. Brockhaus 1872. 4. 80 Seiten.

Von einer Kritik vorliegenden Werkes kann selbstverständlich keine Rede sein, denn dasselbe hat sich längst einen über die Kritik erhabenen Ruhm erworben; vielmehr benutzen wir nur die Gelegenheit der neuen Bearbeitung, um namentlich die Jünger der Pharmacie auf den hohen Werth und die gänzliche Unentbehrlichkeit dieses Werks aufmerksam zu machen für jeden, der sich mit Botanik beschäftigt. Die Zusammenstellung der gesammten botanischen Literatur aller Völker ist eine wahre Riesenarbeit, die uns zum Dank und zur Bewunderung des Fleisses des Herren Verfassers bewegen muss. *H.*

Preis-Veränderungen pro 1872. Gratis-Beigabe zur Hartmann'schen Handverkaufs-Taxe für Apotheker. (2. Aufl. 1869.)

Im Octoberheft dieses Archivs, Jahrgang 1869, wurde die Hartmann'sche Handverkaufstaxe kritisch beleuchtet. Das Erscheinen der Preis-Veränderungen pro 1872, welche zugleich die der früheren Jahre mit in sich fassen, giebt mir eine willkommene Veranlassung, auf das Werk selbst hier nochmals zurück zukommen. Ich bestätige heute, nach dem fast 4 Jahre verflossen sind — Alles, was ich in jener Kritik zum Lobe dieser Taxe ausgesprochen habe und verweise, um mich keiner Wiederholungen schuldig zu machen, diejenigen Collegen, die das Werk noch nicht in Gebrauch gezogen haben, ausdrücklich auf dieselbe, indem an jenem Orte die rationellen Principien, welche in der Taxe zur Geltung gebracht worden sind, ausführlich beleuchtet wurden.

Auch die in andern Fachschriften und pharmaceutischen Zeitungen (Centralhalle, Bunzl. Z. etc.) seiner Zeit aufgenommenen Referate haben einstimmig die Arbeit des Collegen Hartmann aufs Günstigste beurtheilt und die Anschaffung und Einführung in den Apotheken ebenso warm befürwortet.

Ich kann nur annehmen, dass da, wo die Einführung des Werkchens bisher nicht erfolgt ist, dies die Geschäfte betrifft, deren Vorsteher sich überhaupt etwas schwer entschliessen, eine Neuerung einzuführen oder auch, dass eine Anzahl Collegen, die Wichtigkeit einer rationellen Taxe für den Handverkauf noch immer unterschätzen; nicht suche ich den Grund davon, dass in vielen Geschäften die Taxe noch fehlt darin, dass jene Collegen Gegner der Sache selbst seien.

Wenn ich nun hier nochmals die alsbaldige Einführung anempfehle, so habe ich nicht minder die Verpflichtung, an den Gemeinsinn aller derjenigen Apotheker mich zu wenden, in deren Geschäften das Werk längst beliebt und heimisch geworden ist, die aber immer noch an dem ersten Exemplare sich genügen lassen, obgleich die schlechte Beschaffenheit des-

selben meist darthut, dass es seine Dienste hinreichend gethan hat und die Anschaffung eines neuen Exemplares, was bekanntlich 24 Sgr. kostet, dringend geboten ist. Unser Geschäftspersonal nimmt noch einmal so gern ein reinliches, neues Buch in die Hände, als ein verbrauchtes und zum Theil zerrissenes.

Mir ist aus sicherer Quelle bekannt, dass von der 2. Aufl. bis jetzt etwa nur $^{2}/_{5}$ abgesetzt sind — während der Herausgeber, der die 2. Aufl. in Selbstverlag übernehmen musste, fast darauf gerechnet hatte — (wie auch die Zahl der leeren Preiscolonnen beweisen) dass nach Verlauf von 3 — 4 Jahren ein Exempl. als verbraucht angesehen werden müsse, so dass im Jahre 1872 die Herausgabe einer 3. Auflage nöthig werden würde.

Gewiss wollen aber die Herren Collegen, die ihr Interesse bereits dem Werkchen zugewendet haben, und diejenigen, die dasselbe ihm nach dieser Darlegung hoffentlich noch zuwenden werden, nicht, dass den Herausgeber für seine Mühe noch dazu ein pecuniärer Nachtheil trifft.

Auf einen Gewinn hatte College Hartmann von vorn herein bei dem Unternehmen es nicht abgesehen, helfen wir wenigstens jetzt, so viel an uns ist, dass das Unternehmen fortbestehen kann. Wie angenehm ist es für uns, dass der Herausgeber jährlich das zeitraubende Geschäft der Preis-Revision für uns auch noch gratis besorgt!

Es genügt hier nicht, Lob und Dank zu spenden, wir sind dem Collegen Hartmann schuldig, auch durch die That sein Unternehmen zu unterstützen!

Jena, Febr. 1872. Dr. *R. Mirus.*

Druckfehler.

Im Heft 2, (Toxikologie) Seite 128 ist in der Anfangszeile des Aufsatzes zu lesen „ein Stück eines sehr festen etc.“ nicht reinen etc.

D. Anzeigen.

Im chemisch-pharmaceutischen Institute zu Jena beginnt am 15. April der Sommercursus. —

Jena, d. 25. März 1872. Dr. *H. Ludwig*, a. Prof. u. Director desselben.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.



ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Eine Zeitschrift

des

allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins,

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.

---

22. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1872.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zweite Reihe, CL. Band.
Der ganzen Folge CC. Band.

Unter Mitwirkung der Herren
Ad. Bayer, O. Facilides, C. Ph. Falck, F. A. Flückiger, E. Heintz, O. Hesse, A. Hirschberg, P. Horn, Karl Jehn, R. Kemper, W. Kirchmann, H. Müller (Jena), **H. Paehler, E. Pfeiffer, R. Siemens, W. Stromeyer** und **Fr. Wilh. Theile**

herausgegeben vom Directorium unter Redaction

von

H. Ludwig.

51. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1872.



ARCHIV DER PHARMACIE.

CC. Bandes erstes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Ueber den Euxenit von Hitteröe.

Von Dr. Carl Jehn in Geseke.

Zu den Mineralien, welche Yttrium, Cer und die damit verwandten Metalle als Oxyde und Niob mit seinen Begleitern als Säuren enthalten, gehört auch der Euxenit. Anfangs 1871 erhielt ich einige Gramme Euxenit von einem neuen Fundorte, von der Insel Hitteröe bei Norwegen, durch Herrn Prof. Dr. G. vom Rath in Bonn, welcher mir denselben zur qualitativ-quantitativen Untersuchung freundlichst überliess. Von den früheren Analysen des Euxenits sind zu nennen die von Strecker, Chydenius und von D. Forbes und Dahle, welche jedoch sämmtlich bedeutend differiren. Ich übergehe dieselben und beschränke mich darauf, eine Analyse aus der letzten Zeit anzuführen.

Dieselbe rührt von Behrend her (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 1869), welcher den Euxenit von Eydland bei Lindernäs in Norwegen untersuchte und folgende Zahlen fand:

Nb^2O^5	31,98 %.
TiO^2	19,17 „
UO	19,52 „
YO	18,23 „
CeO	2,84 „
FeO	4,77 „
CaO	1,19 „
Alkalien	0,82 „
H^2O	2,40 „
	100,92 %.

Herr Professor Rammelsberg leitet aus obiger Analyse für den Euxenit folgende Formel ab:

$$\overset{''}{R}^4 Nb^2 Ti^2 O^{13} + H^2O \text{ oder}$$

$$\left.\begin{array}{r} \overset{''}{R}^2 Nb^2 O^7 \\ 2\overset{''}{R} TiO^3 \end{array}\right\} + H^2O.$$

Der mir zur Untersuchung übergebene Euxenit von Hitteröe war schwarz, in dünnen Schichten rothbraun durchscheinend, zeigte einen muschligen Bruch und liess sich ziemlich leicht pulvern. Eine qualitative Analyse stellte die Anwesenheit nachstehender Stoffe fest:

Nb^2O^5, TiO^2, UO, CeO, YO, CaO, Al^2O^3, FeO, MgO

und Spuren von K^2O und Na^2O.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde die fein zerriebene und gebeutelte Substanz im Exsiccator über $CaCl^2$ getrocknet und dann 4 Stunden lang im Trockenapparate bei 100° C. gehalten; es trat keine Gewichtsverminderung ein. Hierauf wurde sie in ein Porzellanschiffchen gegeben und in einer Glasröhre 2 Stunden lang im CO^2 Strome geglüht. Als Mittelwerth von zwei auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen ergab sich der Wassergehalt des Euxenits zu 2,87%. Hierauf ging ich zur vollständigen quantitativen Analyse über.

Das fein gepulverte Mineral wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit einem Gemisch von 4 Vol. conc. H^2SO^4 und 3 Vol. H^2O 12 Stunden lang im Luftbade auf circa 250° C. erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war die Nb^2O^5 als ein rein weisses Pulver am Boden der Röhre abgeschieden. Letztere wurde geöffnet, der Inhalt derselben in eine geräumige Schale mit Wasser gespült, die Schwefelsäure mit Ammoniak fast neutralisirt und nunmehr durch anhaltendes Kochen die TiO^2 gefällt. Die Trennung der Niob- und Titansäure wurde mit einer verdünnten KHO-Lösung bewirkt, wobei sich erstere löste. Aus der stark verdünnten alkalischen Lösung wurde kochend die Nb^2O^5 mit H^2SO^4 gefällt. Der Niederschlag ist eine Verbindung von Niobsäure und Schwefelsäure. Zur Beseitigung der letzteren wurde er unter Zusatz von Ammoniumcarbonat stark geglüht. —

Die von Nb^2O^5 und TiO^2 befreite, schwachsaure Flüssigkeit wurde mit $C^2H^3NaO^2$ versetzt, so dass sie nur noch freie Essigsäure enthielt, und dann mit Ammoniumoxalat. Die gefällten Oxalate von Kalk, Yttriumoxyd und Ceroxydul wurden abfiltrirt, mit verdünnter Ammoniumoxalatlösung ausgewaschen, getrocknet und zur Zerstörung der $C^2H^2O^4$ geglüht. Der aus Kalk, Yttriumoxyd und Ceroxyd bestehende Rückstand wurde in HCl gelöst, und aus der verdünnten Lösung durch kohlensäurefreies Ammoniak Ceroxyd und Yttererde gefällt. Der Niederschlag wurde mit etwas H^2SO^4 aufgenommen, die Lösung mit KHO fast neutralisirt und dann mit einer gesättigten Lösung von neutralem Kaliumsulfat versetzt. Nach 24 Stunden wurde das ausgeschiedene Cerdoppelsalz abfiltrirt, mit Kaliumsulfatlösung ausgewaschen, in kochend heissem, schwach HCl-haltigen Wasser gelöst und wieder mit $C^2H^2O^4$ als Ceroxalat gefällt. Wegen der Anwesenheit der ziemlich bedeutenden Menge von Kali wurde der Niederschlag abermals in HCl gelöst und mit Ammoniumoxalat gefällt. (Vorgeschlagen von Rose-Finkener, S. 69.)

Das abfiltrirte und gut ausgewaschene Ceroxalat wurde im bedeckten Tiegel über dem Gasgebläse geglüht. Der Glührückstand besteht, wie zuerst Bunsen nachgewiesen hat, aus Ce^3O^4.

Das Filtrat, welches das Yttriumkaliumdoppelsulfat enthielt, wurde mit Ammoniumoxalat versetzt und 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Der Niederschlag, ein Doppelsalz von Kaliumoxalat und Yttriumoxalat, wurde abfiltrirt und durch Glühen in Kaliumcarbonat und Yttriumoxyd verwandelt. Eine Trennung beider durch Auswaschen mit Wasser ist nicht leicht zu bewerkstelligen, da das geglühte Yttriumoxyd sich in einem so fein zertheilten Zustande befindet, dass es sich nur sehr schwierig abfiltriren lässt. Ich löste desshalb nach dem Vorschlage von Th. Scheerer (Rose-Finkener, S. 64.) das Gemenge in Salpetersäure und fällte die Yttererde mit Ammoniak. Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde stark geglüht und als YO

bestimmt. Die obenerwähnte Lösung der drei Erden enthielt jetzt nur noch Kalk, welcher auf die gewöhnliche Weise als Calciumoxalat gefällt, durch Glühen über dem Gasgebläse in CaO verwandelt und als solcher gewogen wurde. Die auf angegebene Weise von Säuren und den genannten Erden befreite ursprüngl. Flüssigkeit wurde, um das Uranoxydul in Lösung zu halten, mit überschüssigem Ammoniumcarbonat und dann mit Schwefelammonium versetzt. Die Fällung von Thonerdehydrat und Eisensulfür wurde abfiltrirt, in HCl gelöst und zur Oxydation des Eisens mit einigen Tropfen HNO^3 behandelt.

Aus der Lösung wurde mit Kalilauge das Eisen gefällt und als Fe^2O^3 bestimmt. Das Filtrat wurde mit HCl schwach angesäuert und mit Ammoniak die Thonerde abgeschieden. Die Flüssigkeit, welche jetzt nur noch Uran und Magnesia enthielt, wurde mit HCl übersättigt, durch Eindampfen concentrirt, vom ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration befreit, mit Ammoniak übersättigt, dann mit Ammoniumsulfid versetzt und eine halbe Stunde lang gekocht. Der hierdurch erzeugte Niederschlag von Uranoxydul kann kleine Mengen von Schwefelammonium enthalten. Derselbe wurde abfiltrirt und mit H^2O ausgewaschen, dem etwas Schwefelammonium und Chlorammonium hinzugefügt war.

Nach dem Trocknen wurde das Uranoxydul in einem Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome stark geglüht und als UO bestimmt. Die Flüssigkeit enthielt jetzt nur noch Magnesia, welche auf die gewöhnliche Weise als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt wurde.

Als Mittelwerth von drei, auf angegebene Weise ausgeführten Analysen erhielt ich für die Zusammensetzung des Euxenits von Hitteröe folgende Zahlen:

Nb^2O^5	18,37 %.
TiO^2	34,96 „
Al^2O^3	5,41 „
FeO	2,54 „
CaO	1,63 „
CeO	8,43 „
YO	13,20 „
UO	7,75 „
MgO	3,92 „
H^2O	2,87 „
	99,08 %.

Es berechnet sich demnach das Verhältniss der verschiedenen Bestandtheile folgendermassen:

$$Nb^2O^5 = \frac{1837}{268} = 6{,}48$$

$$TiO^2 = \frac{3496}{82} = 42{,}63$$

$$Al^2O^3 = \frac{541}{103} = 5{,}25$$

$$FeO = \frac{254}{72} = 3{,}53$$

$$CaO = \frac{163}{56} = 2{,}91$$

$$CeO = \frac{843}{108} = 7{,}81$$

$$YO = \frac{1320}{803} = 16{,}44$$

$$UO = \frac{775}{136} = 5{,}70$$

$$MgO = \frac{392}{40} = 9{,}80$$

Es ist ferner zu berücksichtigen, dass das H^2O im Euxenit höchst wahrscheinlich nicht als Krystallwasser, sondern als sogenanntes basisches Wasser vorhanden ist. Es ist somit zu den Basen hinzu zu addiren:

$$H^2O = \frac{287}{18} = 15{,}94.$$

Wenn wir nun bei der Ueberzahl der zweiwerthigen Elemente alle gefundenen Zahlen auf Zweiwerthigkeiten zurückführen, so müssen wir die vierwerthige Nb^2O^5 mit 2 multipliciren. Wir erhalten alsdann $Nb^2O^5 = 12{,}96$. Die Summe der für die Säuren gefundenen Zahlen ist, wenn wir die Thonerde mit zu den Säuren rechnen und als zweiwerthig ansehen = 60,84, der für die Basen gefundenen Zahlen = 62,13.

Es herrscht somit, wenn man die Schwierigkeit, die einzelnen Basen scharf zu trennen, in Erwägung zieht, eine genügende Uebereinstimmung. Man sieht, dass wir im Hitteröer Euxenit ein Salz-Gemenge haben, für welches, da das Verhältniss der Aluminate, Niobate und Titanate zu einander ungefähr wie 2 : 5 : 15 ist, folgende Formel aufgestellt werden kann:

$$2(\overset{''}{R}O, Al^2O^3) + 5(2\overset{''}{R}O, Nb^2O^5) + 15(\overset{''}{R}O, TiO^2)$$

$$\text{worin } \overset{''}{R} = Fe, Ca, Ce, Y, U, Mg \text{ und } H^2.$$

Beitrag zur Kenntniss der Opiumbasen.

Von O. Hesse.*)

Von den vielen Verfahren, die zur Darstellung des Morphins empfohlen wurden, wird das von Robertson angegebene und von Gregory verbesserte Verfahren als dasjenige bezeichnet, nach welchem sich alle übrigen Opiumbasen gewinnen lassen sollen. Dieses Verfahren besteht bekanntlich darin, dass die Alkaloïdsalze des Opium durch

*) Als Separatabdruck aus den Annal. d. Chem. u. Pharm. VIII. Supplementband, 3. Heft, (Januar 1872) vom Herrn Verfasser erhalten. Mit Hinweglassung der Zahlenbelege f. d. Analysen hier wieder gegeben.
H. L.

Wechselzersetzung mit Chlorcalcium in Chlorhydrate umgewandelt werden, von welchen sich bei einer gewissen Concentration, niederen Temperatur und längeren Zeitdauer das Morphin-, Pseudomorphin- und Kodeïnsalz vollständig abscheidet, während die übrigen Basen, das Narkotin, Thebaïn, Papaverin und Narceïn, nach Anderson in der Mutterlauge gelöst bleiben. Indem nun seit der Zeit, dass Anderson seine interessante Untersuchung über diese Basen veröffentlichte, eine ziemliche Anzahl von neuen Opiumbasen aufgefunden worden ist, so war es von grossem Interesse, zu untersuchen, ob die bei anderen Verfahren erhaltenen neuen Alkaloïde auch in der Mutterlauge enthalten seien, wie solche bei dem bezeichneten Verfahren erhalten wird. Da sich diese neuen Basen mehr oder weniger in Ammoniak lösen, so war anzunehmen, dass wenn man fragliche Mutterlauge mit dem gleichen Volumen heissen Wassers vermischte und mit einem Ueberschuss von Ammoniak ausfällte, diese Substanzen vollständig in Lösung bleiben würden.

Der Erfolg hat meiner Voraussetzung nicht ganz entsprochen, insofern nemlich, als ein allerdings unerheblicher Theil Lanthopin mit in den harzigen Niederschlag übergeht, welcher hierbei erhalten wird. Die von diesem Niederschlage getrennte vollkommen klare Lösung wurde mit der zur Lösung der Basen erforderlichen Menge Aether ausgeschüttelt und demselben die Basen durch verdünnte Essigsäure wieder entzogen. Nachdem die in der essigsauren Lösung enthaltenen Alkaloïde in der früheren Weise*) mittelst Natronlauge in einen darin unlöslichen Theil (N) und eine in der Aetzlauge lösliche Partie zerlegt worden waren, wurde vor allen Dingen an die Trennung der in der Natronlauge gelösten Basen gegangen. Zu dem Zwecke wurde die basische Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Salzsäure versetzt, mit Salmiak schliesslich ausgefällt und die ausgeschiedenen, resp. die im Ammoniak gelösten Basen an Aether übergeführt, aus welchem sie wieder an verdünnte Essigsäure

*) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 47.

gebracht wurden. Nach Entfernung des Aethers wurde die saure Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt, nach Verlauf von 24 Stunden die kleine Menge Lanthopin, welche sich abgeschieden hatte, abfiltrirt, und das Filtrat, das kein Kodeïn enthielt, weil sich dasselbe, wie Eingangs dieses erwähnt wurde, schon in Verbindung mit Salzsäure abgeschieden hatte, mit Ammoniak niedergeschlagen, wodurch ein harziger Niederschlag entstand.

Dieser Niederschlag löste sich in siedendem verdünnten Alkohol leicht auf, worauf sich beim Erkalten der Lösung weisse Krystalle in grosser Menge ausschieden, die ein Gemenge von Laudanin und Kryptopin waren, welches mittelst Jodkalium in seine beiden Bestandtheile zerlegt werden konnte (vergl. Laudanin).

Die alkoholische Mutterlauge, welche das Mekonidin und Kodamin enthalten sollte, wurde von dem Alkohol befreit und das sich ausscheidende braune Harz mit geringen Mengen siedenden Aethers behandelt, um ihm genannte Basen zu entziehen. Aber weder der im Aether unlösliche, noch der in Lösung übergegangene Theil der Basen gab mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt die rothe Färbung des Mekonidins, das mithin bei dem in Rede stehenden Verfahren der Morphindarstellung zersetzt wird. Allein es wollte auch zuerst nicht gelingen, aus der ätherischen Lösung krystallisirtes Kodamin zu erhalten. Da diese Base mit HJ ein gut krystallisirendes, schwer lösliches Salz bildet, so wurde versucht, dasselbe aus dem Gemenge darzustellen und desshalb die essigsaure Lösung mit etwas Jodkalium vermischt. Dabei schied sich anfangs nur eine amorphe harzige Masse ab; später fand man dieselbe von Krystallen durchsetzt und auch darüber hatten sich an den Gefässwänden einige Krystallgruppen angesetzt. Es wurde jetzt, weil die Krystallbildung weiter, wenn auch äusserst langsam fortschritt, die klare Lösung abgegossen und die erwähnte Abscheidung durch das Entstehen eines flockigen Körpers innerhalb der Lösung zu beschleunigen versucht, was auch gelang; denn etwas Silbersalpeter, zu der überschüssiges Jodkalium enthaltenden Lösung

gebracht, erzeugte nicht nur die Fällung von Jodsilber, sondern veranlasste auch die Abscheidung von Kodaminjodhydrat. Aus dem Niederschlage wurde dann das Kodamin in der bei dieser Base angeführten Weise abgeschieden.

Auch wurde später das Kodamin in der Art erhalten, dass man die bräunliche ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium schüttelte, welches Wasser, Alkohol*) und einen grossen Theil der färbenden amorphen Substanzen niederschlug und so die Base fähig machte, Krystalle zu bilden. Ingleichen wurde die essigsaure Lösung der Basen mit Kochsalz ausgefällt, das ausgeschiedene Harz entfernt und aus der Lösung die Basen wieder nach Zusatz von Ammoniak an Aether übergeführt, welcher bei seinem Verdunsten ebenfalls etwas Kodamin lieferte.

Die Versuche, etwa weitere alkalische Substanzen aus der letzten ätherischen Lösung abzuscheiden, blieben erfolglos, wenigstens konnte in keiner Weise neue Krystallbildung beobachtet werden.

Für mich besonders interessant musste die Untersuchung des in Natronlauge unlöslichen Niederschlages N (S. 7) sein, in welchem nach Früherem das Thebaïn und Papaverin zu suchen war. Von diesen Basen neutralisirt das Thebaïn die Essigsäure vollständig, während die andere Base, das Papaverin, diese Eigenschaft nicht besitzt. Es lag nahe, dass auf dieses ungleiche Verhalten ein einfaches Verfahren der Trennung beider Alkaloïde basirt werden könne.

Zu diesem Zwecke wurde die fein zertheilte Masse bei mässiger Wärme mit verdünntem Weingeist digerirt und gleichzeitig so lange verdünnte Essigsäure zugebracht, bis von der Lösung blaues Lackmuspapier schwach geröthet wurde. Alsdann wurde hierzu etwa das dreifache Volumen kochendes Wasser gebracht, wodurch eine krystallinische Fällung entstand, das Gemisch zu möglichster Entfernung des Alkohols einer Temperatur von 50° ausgesetzt und

*) Der angewandte Aether enthielt etwas Alkohol.

danach der aus Papaverin und Narkotin bestehende Niederschlag abfiltrirt, dessen weitere Behandlung unten (vgl. Narkotin) angeführt wird.

Das Filtrat hiervon gab auf Zusatz von pulverisirter Weinsäure eine reichliche Krystallisation von Thebaïnbitartrat. Dasselbe löst sich leicht in concentrirter Salzsäure auf; wenn man also concentrirte Salzsäure anstatt Weinsäure zu dieser Lösung bringt, so ist keine Ausscheidung von Thebaïnsalz zu gewärtigen. Gleichwohl entstanden in der Lösung auf Zusatz von Salzsäure Krystalle, welche mit denen des Thebaïnbitartrates die grösste Aehnlichkeit hatten, indess, wie es sich bald herausstellte, aus Kryptopinchlorhydrat bestanden. Leider eignet sich die Mutterlauge des Kryptopinsalzes wegen der grossen Menge Salzsäure, die Behufs der Abscheidung des Chlorhydrats zugesetzt werden musste und die sie noch enthält,*) nicht besonders gut zur Darstellung der übrigen Basen, so dass ich auf die Flüssigkeit wieder zurückkomme, aus welcher das meiste Thebaïn mittelst Weinsäure abgeschieden worden ist. Diese Flüssigkeit wird in der Wärme genau mit Ammoniak neutralisirt, dann nach dem Erkalten mit 3 pC. von ihrem Gewicht an doppelt-kohlensaurem Natron, das mit Wasser abgerieben worden ist, vermischt und auf etwa 8 Tage bei Seite gestellt, während dem sich eine schwarze pechartige Masse abscheidet. Die klare, wenig gefärbte Lösung wird hierauf abgegossen und mit einem Ueberschuss von Ammoniak ausgefällt, wodurch ein harziger Niederschlag in reichlicher Menge entsteht. Die über dem Niederschlag stehende basische Lösung wird mit Benzin ausgeschüttelt, dasselbe dann abgehoben und mit diesem bei seiner Siedetemperatur der harzige Niederschlag extrahirt. Das Gemisch lässt man hierauf auf etwa 40^0 erkalten, giesst dann die Lösung von dem Ungelösten

---

*) Die Salzsäure liesse sich allenfalls durch kohlensaures Bleioxyd wegnehmen, aber in der Lösung befindet sich dann eine gewisse Menge Thebaïcin, welches die weitere Untersuchung nicht unerheblich erschwert.

(vergl. Kryptopin und Protopin) ab und schüttelt sie mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Natronbicarbonat, worauf die klare Lösung, einer niederen Temperatur ausgesetzt, nach kurzer Zeit eine hübsche Menge von Laudanosin (vergl. diese Base) abscheidet. Sobald eine Zunahme der Krystalle nicht mehr beobachtet werden kann, wird die Benzinlösung abgegossen, resp. abfiltrirt und aus der letzteren durch vorsichtiges Zuleiten von Salzsäuregas das Hydrokotarnin niedergeschlagen (vergl. Hydrokotarnin). Das von den Krystallen des salzsauren Hydrokotarnins getrennte Benzin enthält wohl noch basische Substanzen, aber dieselben liessen sich nicht in eine empfehlenswerthe Form bringen, desshalb von einer Untersuchung derselben vorerst abgesehen wurde. Es sei nur noch erwähnt, dass sich aus der das Laudanosin liefernden Benzinlösung anfänglich eine Base in gelblichweissen Klümpchen abschied, welche sich leicht in siedendem Petroleumäther löste, sich beim Erkalten desselben als ein fast weisses, anscheinend amorphes Pulver ausschied und sich in eisenoxydhaltiger concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löste. Ueberhaupt kam mir bei dieser Untersuchung das verschiedene Verhalten vieler Opiumbasen zu reiner und zu eisenoxydhaltiger concentrirter Schwefelsäure sehr zu statten, wobei gleichzeitig der Beweis geführt wird, dass schwefelsaures Eisenoxyd, welches bislang für gänzlich unlöslich in concentrirter Schwefelsäure galt, sich in dieser Säure etwas löst. Man erhält die eisenoxydhaltige Säure durch Behandeln von reinem Eisenoxyd mit concentrirter reiner Säure, oder wenn man zu letzterer etwas Eisenchlorid bringt. Die Lösung wird, nachdem sich etwas Eisenoxydsulfat abgesetzt hat, abgegossen und so verwendet. Auch lässt sich eine solche Säure verwenden, in der geringe Mengen des weissen Sulfats suspendirt sind, doch erschweren die letzteren die Beobachtung des Verlaufes der Reaction. Bisweilen bildet sich eine solche Säure ganz von selbst, wenn nemlich reine concentrirte Säure längere Zeit in Glasgefässen aufbewahrt bleibt, offenbar in Folge der Corrosion des Glases durch die Säure.

Ein Beispiel der verschiedenen Reaction, je nachdem die reine oder eisenoxydhaltige concentrirte Schwefelsäure angewendet wird, mag jetzt schon angeführt werden. Kodeïn, das sich bekanntlich auf Zusatz von Eisenchlorid nicht färbt und sich nach Riegel, Guy und T. und H. Smith farblos in reiner concentrirter Schwefelsäure löst, was ich bestätigen kann, löst sich dagegen in eisenoxydhaltiger Schwefelsäure allmählig mit schön blauer Farbe. Diese letztere Reaction ist übrigens nicht neu, sondern bereits von Dragendorff angegeben worden; freilich meint dieser Chemiker, dass die von ihm angewandte Säure rein gewesen sei. Findet jedoch bei dieser Reaction eine Temperatur von etwa 150° C. statt, so ist, wenn Kodeïn angewendet wurde, kein Unterschied in dem Verhalten zu bemerken, insofern sich die Lösungen in beiden Fällen schmutzig grün färben.

Nach diesen Erörterungen werden also bei der Robertson-Gregory'schen Methode der Morphindarstellung ausser Morphin folgende Alkaloïde erhalten: Kodeïn, Thebaïn, Papaverin, Narceïn, Narkotin, Pseudomorphin, Laudanin, Kodamin, Lanthopin, Kryptopin, Protopin, Laudanosin und Hydrokotarnin, dagegen wird dabei das Mekonidin vollständig zersetzt. Ich habe mich indess nicht darauf beschränkt, diese verschiedenen Stoffe nachzuweisen, resp. abzuscheiden, sondern dieselben, insofern als es nicht schon früher geschehen ist, einer genauen Untersuchung unterworfen, der nun die folgenden Zeilen gewidmet sind.

Pseudomorphin.

Die Darstellung dieser Base habe ich früher*) schon angegeben. Allein wie ich inzwischen gefunden habe, gelingt es nicht immer, dieses Alkaloïd aus dem Opium abzuscheiden, wahrscheinlich desshalb, weil das Opium bisweilen entweder frei von Pseudomorphin ist oder doch so geringe Mengen davon enthält, dass sich dieselben der Beobachtung

*) Ann. Chem. Pharm. CXLI, 87.

entziehen. Nur einmal war es mir im Laufe von 4 Jahren vergönnt, bei einem besseren Smyrnaer Opium einen namhaften Gehalt von Pseudomorphin constatiren zu können.

Das Pseudomorphin scheidet sich, wenn es aus seinen Salzlösungen mittelst Ammoniak gefällt wird, immer mit Krystallwasser ab; doch existiren mindestens zwei Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalt. Schon früher wurde angeführt, dass bei 120° C. getrocknetes Pseudomorphin an feuchter Luft alsbald 6 bis 7 pC. Wasser aufnehme und daher eine Verbindung von der Formel $C^{17}H^{19}NO^4 + H^2O$ zu existiren scheine. Um nun diese Frage zu erledigen, wurde salzsaures Pseudomorphin in verdünnter, wässeriger, heisser Lösung mit Ammoniak zersetzt und das sich in Schüppchen ausscheidende Alkaloïd an der Luft getrocknet.

Es wurde der Wassergehalt zu 8,42 — 9,50 pC. gefunden. Diese Zahlen nähern sich der für $C^{17}H^{19}NO^4 + 1\frac{1}{2} H^2O$ berechneten Zahl, welche sich zu 8,2 ergiebt. Ich glaube jedoch, dass dieses Hydrat ein Gemenge von $C^{17}H^{19}NO^4 + H^2O$ und der folgenden Verbindung $C^{17}H^{19}NO^4 + 4H^2O$ ist. Dieses letztere Hydrat entsteht, wenn die heisse, wässerige, verdünnte Lösung des Chlorhydrats mit weinsaurem Kalinatron vermischt wird. Es bildet kleine, weisse, glänzende Schüppchen, welche sich eben so zu Wasser und Alkohol verhalten, wie das andere Hydrat. Dieses Hydrat gab:

18,02, 18,19 bis 18,24% H^2O.

Die Formel $C^{17}H^{19}NO^4 + 4H^2O$ verlangt 19,30% H^2O.

Der etwas zu niedrig gefundene Wassergehalt deutet darauf hin, dass diesem Hydrat wahrscheinlich geringe Mengen von $C^{17}H^{19}NO^4 + H^2O$ beigemischt gewesen sind.

In reiner concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pseudomorphin farblos auf, doch färbt sich die Lösung bald olivengrün. Wenn die frisch bereitete Lösung schwach erwärmt wird, so tritt rasch die schmutzig-grüne Färbung ein, wie solche unter den gleichen Umständen mit Morphin erzielt werden kann. Wasser, zu der in der Kälte frisch bereiteten Lösung gebracht, erzeugt einen weissen krystallinischen Niederschlag von Pseudomorphinsulfat.

Das Pseudomorphin bildet mit Salpetersäure von 1,06 sp. Gew. zunächst das Nitrat, welches aber bald in das salpetersaure Nitropseudomorphin übergeht, falls ein kleiner Ueberschuss von Säure angewendet wird. Aber das neue Derivat, welches in kleinen gelben Krystallen anschiesst, verschwindet fast eben so schnell, als es entsteht, so dass zu einer genauen Untersuchung desselben nicht das nöthige Material beschafft werden konnte.

Wird das Pseudomorphin dem Einflusse reducirender Mittel ausgesetzt, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder Wasserstoff (aus Zink und Wasser in saurer und alkalischer Lösung entwickelt), so erleidet es nicht die geringste Veränderung.

Was ferner die Salze dieser Base betrifft, so habe ich darüber noch Folgendes ermittelt.

Saures weinsaures Pseudomorphin =

$$C^{17}H^{19}NO^4, C^4H^6O^6 + 6H^2O$$

wird in kleinen farblosen Prismen erhalten, wenn man die Base in verdünnter Weinsäure bei gelinder Wärme auflöst, oder zur essigsauren Lösung des Alkaloïds Weinsäure setzt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser lässt es sich leicht rein darstellen. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser auf, dagegen erfordert 1 Theil Salz bei 18° C. 429 Theile Wasser zur Lösung.

Neutrales weinsaures Pseudomorphin scheint nicht darstellbar zu sein.

Bromwasserstoffsaures Pseudomorphin wird aus der essigsauren Lösung der Base mittelst Bromkalium erhalten und krystallisirt in kleinen weissen, in Wasser sich schwer lösenden Prismen.

Jodwasserstoffsaures Pseudomorphin =

$$C^{17}H^{19}NO^4, HJ + H^2O$$

wird durch Wechselzersetzung von Pseudomorphinchlorhydrat mit durch Essigsäure schwach angesäuerter Lösung von Jodkalium erhalten. Es scheidet sich aus verdünnter Lösung in kleinen farblosen Prismen ab, die sich bei 18° C. in 793 Theilen Wasser lösen.

Chromsaures Pseudomorphin =
$2C^{17}H^{19}NO^4, Cr^2H^2O^7 + 4H^2O$.

Die wässerige Lösung des Chlorhydrats giebt auf Zusatz von Kalibichromatlösung einen gelben, aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag, welcher, in Masse gesehen, gelbbraun und nach dem Trocknen bei 80° kaffeebraun gefärbt erscheint. Bei der Darstellung dieses Salzes ist namentlich starke Erwärmung der Lösung zu vermeiden, indem andernfalls Zersetzung eintritt und sich ein ziemlich dunkel gefärbtes Salz abscheidet. Das Chromat enthält Krystallwasser, von dem es etwa $^2/_3$ beim Trocknen über Vitriolöl, den Rest bei 80° C. verliert. Etwas über 100° erhitzt, verbrennt es und lässt schliesslich Chromoxyd zurück.

In heissem und kaltem Alkohol ist dieses Salz unlöslich und bedarf bei 18° C. 1090 Theile Wasser zu seiner Lösung.

Lanthopin.

Diese Base gleicht dem Pseudomorphin darin, dass sie Essigsäure nicht neutralisirt; aber sie wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und bildet auch mit Säuren Salze, welche sich in Wasser erheblich leichter auflösen, als die Salze des Pseudomorphins. Ich habe mich darauf beschränkt, von dieser Base nur noch folgende Salze darzustellen.

Saures weinsaures Lanthopin wird in zarten farblosen Prismen erhalten, welche sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Saures oxalsaures Lanthopin scheidet sich in gallertartigen, bald krystallinisch werdenden Massen ab, welche sich ebenfalls leicht in kaltem Wasser und Alkohol lösen.

Ferner ist anzuführen, dass sich das absolut reine Lanthopin in reiner concentrirter Schwefelsäure sowohl, als auch in eisenoxydhaltiger Säure farblos löst und dass sich diese Lösung in beiden Fällen bei etwa 150° erst bräunlich-gelb, schliesslich dunkelbraun färbt.

Laudanin.

Das Laudanin wird, wie oben erwähnt wurde, mit etwas Kryptopin gemengt erhalten. Um nun das letztere Alkaloïd zu beseitigen, trägt man die essigsaure Lösung des Gemenges in verdünnte überschüssige Natronlauge ein, wodurch das Kryptopin bis auf Spuren, die in Lösung bleiben, gefällt wird. Nachdem der Niederschlag krystallinisch geworden ist, wird derselbe beseitigt, die klare Lösung mit Salmiak versetzt und der Anfangs amorphe, später krystallinisch werdende Niederschlag gesammelt. Der Niederschlag wird hierauf in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung mit Jodkalium vermischt, von dem man etwas mehr nehmen muss, als das halbe Gewicht des Niederschlages beträgt. Alsbald scheidet sich das Laudaninjodhydrat als ein anfänglich weisses, schliesslich gelb werdendes Krystallpulver aus, während etwa noch vorhandenes Kryptopin in der Mutterlauge bleibt. Das mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Jodhydrat wird mit Ammoniak digerirt, die ausgeschiedene Base in Essigsäure gelöst, die mit Thierkohle behandelte Lösung mit Ammoniak gefällt und das Alkaloïd durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist endlich gereinigt.

Die Angaben über die Eigenschaften dieser Base, welche ich früher*) machte, fanden auch jetzt ihre Bestätigung mit Ausnahme der, dass der Schmelzpunkt anstatt wie früher bei 165° jetzt bei 166° C. gefunden wurde. Ferner ergab sich, dass bei 18°C. 1 Theil Laudanin 647 Theile Aether zur Lösung nöthig hat. Früher habe ich angeführt, dass sich 1 Theil Alkaloïd bei gewöhnlicher Temperatur in 540 Theilen Aether löst; allein da diese Lösung in der Art erhalten wurde, dass man ein Salz der Base in Wasser löste und die frisch gefällte Base mit Aether behandelte, so dürfte eben der schon früher angeführte Fall eingetreten sein, dass eine übersättigte Lösung erhalten wurde.

---

*) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 53.

Bemerkenswerth für das Laudanin dürfte sein Verhalten zu Schwefelsäure sein; denn reine concentrirte Säure wird durch das Alkaloïd bei etwa 20° äusserst schwach rosa, bei etwa 150° schmutzig rothviolett gefärbt, während eisenoxydhaltige Säure durch dasselbe intensiv rosa und bei 150° schön dunkelviolett gefärbt wird.

Die Analyse der absolut reinen Substanz gab gegen früher eine namhafte Differenz im Kohlenstoffgehalt, indem damals für das Alkaloïd C = 73,21 pC., H = 7,68 pC. und N = 4,38 pC. gefunden wurde, während sich jetzt für das reine und bei 100° getrocknete Alkaloïd folgende Zahlen ergaben:

	gefunden	
C =	69,75	69,93%.
H =	7,50	7,40
N =	4,21	—

Daraus ergiebt sich die auch im Folgenden bestätigte Formel $C^{20}H^{25}NO^{4}$, welche

	verlangt	
C^{20}	240	69,97
H^{25}	25	7,29
N	14	4,08
O^{4}	64	18,66
	343	100,00.

Das Laudanin ist zwar eine starke Pflanzenbase und bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, aber es ist eben so fähig mit anderen Basen Verbindungen einzugehen. Wird die schwach erwärmte Lösung der Base in verdünnter Kalilauge mit concentrirter Kalilauge versetzt, so scheiden sich aus der erkaltenden Lösung weisse seideglänzende, sternförmig gruppirte Nadeln ab. Es lässt sich die Ausscheidung dieser Verbindung durch Zusatz von weiteren Mengen von Kalilauge in solcher Weise vermehren, dass die Lösung zu einem weissen Brei von Krystallen gesteht. Diese von der überschüssigen Kalilauge möglichst befreite Verbindung löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist dagegen unlöslich in Kalilauge und

in Natronlauge. Die Krystalle verlieren beim längeren Verweilen an der Luft ihren Glanz, wobei sich ein weisses Pulver von Laudanin abscheidet, in Folge dessen sie sich nicht mehr vollständig in Wasser lösen.

Mit Natron lässt sich in analoger Weise eine Verbindung erzielen, welche in ihren Eigenschaften der Kaliverbindung gleich kommt.

Von einer weiteren Untersuchung dieser interessanten Verbindungen habe ich absehen müssen, da ich dieselben von dem anhaftenden Fällungsmittel nicht ganz befreien konnte.

Uebrigens folgt aus diesem Verhalten des Laudanins, dass, will man diese Base von dem Kryptopin mittelst Aetzlauge trennen, ein grosser Ueberschuss von letzterer zu vermeiden ist.

Salzsaures Laudanin = $C^{20}H^{25}NO^4,HCl + 6H^2O$. Wenn die salzsaure Lösung der Base mit einem Ueberschuss von Salzsäure vermischt wird, so scheidet sich das Salz alsbald in weissen, aus concentrisch gruppirten Prismen bestehenden Warzen aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden.

Das Salz reagirt neutral, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol auf, ist unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Kochsalzlösung und fast unlöslich in concentrirter Salzsäure. Von dem Krystallwasser, das es enthält, entweicht ein grosser Theil bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator, der Rest bei 90°. Etwas über 100° hinaus erhitzt, färbt sich das Salz gelb und schmilzt bald zu einer gelben Masse, ohne an Gewicht zu verlieren.

Bromwasserstoffsaures Laudanin =

$$C^{20}H^{25}NO^4,HBr + 2H^2O$$

wird in weissen Krystallwarzen erhalten, wenn man die neutrale essigsaure Lösung des Laudanins mit Bromkalium vermischt. Es reagirt neutral und löst sich leicht in Alkohol. Von Wasser bedarf 1 Theil Salz bei 20° C. 29 Theile zur Lösung. Bei 100° giebt das Bromhydrat sein Krystallwasser ab, bei einer etwas höheren Temperatur färbt es sich gelblich und schmilzt.

Jodwasserstoffsaures Laudanin, lufttrocken = $C^{20}H^{25}NO^4, HJ + H^2O$ wird in entsprechender Weise wie vorstehendes Salz erhalten. Es bildet meist ein weisses krystallinisches Pulver, das aus kleinen Kugeln besteht, welche sich, längere Zeit in der Mutterlauge gelassen, allmählig gelb färben. Das Jodhydrat löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser und fast gar nicht in Jodkalium- und Kochsalzlösung. Bei 15°C. bedarf z. B. 1 Theil Salz 500 Theile Wasser zur Lösung. Bei 100° verliert das Salz leicht sein Krystallwasser und schmilzt gegen 130° zu einer gelben, beim Erkalten amorph erstarrenden Flüssigkeit.

Essigsaures Laudanin. — Wenn das Alkaloïd in der Weise in Essigsäure aufgelöst wird, dass die Lösung nachher blaues Lackmuspapier schwach röthet, so scheidet die Lösung, bei etwa 40° auf ein geringes Volumen gebracht, das Laudaninacetat allmählig in kleinen weissen, in Wasser sich sehr leicht lösenden Nadeln ab.

Neutrales schwefelsaures Laudanin wird durch genaue Sättigung von verdünnter Schwefelsäure mit der Base erhalten. Die neutrale Lösung hinterlässt beim Verdunsten in gelinder Wärme einen amorphen farblosen Rückstand, welcher sich sehr leicht in Wasser löst und wie es scheint in keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Saures schwefelsaures Laudanin =

$$C^{20}H^{25}NO^4, SH^2O^4 + 4H^2O.$$

Bringt man zur wässerigen concentrirten Lösung des neutralen Sulfats etwas verdünnte Schwefelsäure, so erstarrt sehr bald die Lösung zu einer krystallinischen Masse von Laudaninbisulfat. Dasselbe bildet kleine weisse Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen, während es verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur äusserst schwer löst. Das Salz verliert sein Krystallwasser vollständig beim Trocknen im Exsiccator und schmilzt, wenige Grade über 100° hinaus erhitzt, zu einer gelben, beim Erkalten leicht erstarrenden Flüssigkeit.

Neutrales oxalsaures Laudanin. — Sättigt man die mit Wasser übergossene Base genau mit Oxalsäure und

verdampft man nun diese Lösung bei mässiger Wärme, so resultirt eine farblose syrupöse Masse, in welcher sich nach längerer Zeit kleine Krystallblättchen bilden. Das Salz löst sich ausserordentlich leicht in Wasser und in Alkohol auf, ist jedoch unlöslich in Aether.

Saures oxalsaures Laudanin

$$= C^{20}H^{25}NO^4, C^2H^2O^4 + 6H^2O.$$

Wird zur wässerigen Lösung des neutralen Oxalats das gleiche Aequivalent Oxalsäure gesetzt, so schiesst alsbald das saure Salz in Krystallen an. Eben so lässt es sich direct erhalten, wenn gleiche Aequivalente von Säure und Base zusammen in wenig kochendem Wasser gelöst werden.

Das Salz krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten derselben in kleinen, concentrisch gruppirten, farblosen Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator den grössten Theil ihres Krystallwassers verlieren, während der Rest desselben erst bei 90⁰ entweicht. Es schmilzt bei etwa 110⁰ zu einer gelblichen Flüssigkeit, löst sich in Alkohol und heissem Wasser leicht, schwieriger in kaltem Wasser, z. B. bei 10⁰ C. in 45,7 Theilen.

Neutrales weinsaures Laudanin. — Verdünnte wässerige Weinsäurelösung giebt mit Laudanin neutralisirt beim Verdunsten in gelinder Wärme eine amorphe, syrupöse, in Wasser sich sehr leicht lösende Masse, welche anscheinend nicht fähig ist, Krystalle zu bilden.

Saures weinsaures Laudanin

$$= C^{20}H^{25}NO^4, C^4H^6O^6 + 3H^2O.$$

Das Alkaloïd wird mit etwas mehr als dem gleichen Aequivalent Weinsäure behandelt, worauf beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösung das Salz in weissen, zu Warzen vereinigten Prismen anschiesst. Von dem Krystallwasser, welches dieses Salz enthält, entweicht ein Theil bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator, der Rest aber bei 100⁰, wobei das Salz schmilzt. Bei 15⁰ C. löst sich das neue Tartrat in 20,6 Theilen Wasser.

Dieses Salz verliert beim Trocknen im Exsiccator nahezu $2H^2O$ und wird bei 100⁰ wasserfrei.

Chromsaures Laudanin ist ein dunkelbraunes Harz, das entsteht, wenn die wässerige Lösung von Laudaninsulfat bei gewöhnlicher Temperatur mit Kalibichromatlösung vermischt wird.

Salzsaures Laudanin-Platinchlorid

$$= (C^{20}H^{25}NO^{4},HCl)^{2},PtCl^{4} + 2H^{2}O,$$

wurde in der früher angegebenen Weise erhalten. Das Doppelsalz beginnt, wenige Grade über 100^{0} hinaus erhitzt, sich zu zersetzen, schmilzt anfänglich und stösst dann gelbe Dämpfe aus, welche sich zu einer dunkelgelben Flüssigkeit condensiren lassen. Bei 35^{0} wird es frei von hygroscopischem Wasser und giebt dann bei 90 bis 100^{0} chemisch gebundenes Wasser ab.

Salzsaures Laudanin-Goldchlorid ist ein gelber, amorpher Niederschlag, welcher in kochendem Wasser schmilzt, sich zugleich etwas löst und bald metallisches Gold abscheidet.

Kodamin.

Das Kodamin wird bei dem oben angeführten Verfahren theils als Jodhydrat gewonnen, welches mit etwas Jodsilber gemengt ist, theils in freiem Zustand erhalten. Nachdem man im letzteren Falle die Base ebenfalls an HJ gebunden und das schwerlösliche Jodhydrat dargestellt hat, zersetzt man dasselbe mit Ammoniak und führt die Base an Aether über, welcher sie nach dem Waschen mit Natronbicarbonat und Filtration durch etwas Thierkohle bei seinem Verdunsten in hübschen, farblosen Krystallen abscheidet. Werden diese Krystalle in Essigsäure gelöst, die warme Lösung mit Ammoniak ausgefällt und sogleich mit der erforderlichen Menge heissen Benzins ausgeschüttelt, so nimmt dasselbe die Base auf und scheidet sie beim Erkalten in kleinen, farblosen Prismen ab. Diese schmelzen bei 126^{0} C., während das aus Aether oder Alkohol krystallisirte Kodamin immer einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt (etwa 120^{0}) aufweist. Wenn das Alkaloïd über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird, so bräunt es sich zunächst und zieht sich dann in öligen Streifen

an den Wandungen des Gefässes empor, während die Zersetzung mehr und mehr fortschreitet. Das früher hierbei beobachtete Sublimat scheint aus kohlensaurem Ammoniak bestanden zu haben, da es unter Umständen erhalten wurde, welche eine Entstehung desselben nicht ausschliessen.*)

Natron- und Kalilauge lösen, wie bekannt, die Base sehr leicht auf, doch wird in der Lösung auf Zusatz von concentrirter Aetzlauge ein weisser amorpher Niederschlag erzeugt, welcher vermuthlich eine Verbindung der organischen Base mit dem Alkali ist.

Das Kodamin färbt sich mit Eisenchlorid schön dunkelgrün und scheidet allmählig Eisenoxyd ab; es gleicht darin dem Laudanin. Allein während sich die letztere Base mit concentrirter Salpetersäure orangeroth färbt, löst sich das Kodamin mit schön dunkelgrüner Farbe und unterscheidet sich hierdurch nicht allein vom Laudanin, sondern überhaupt von allen anderen Opiumbasen.

Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Kodamin bei circa 20° farblos, bei 150° schmutzig rothviolett, eisenoxydhaltige Säure giebt aber damit bei 20° eine intensiv grünlichblaue Lösung, welche bei etwa 150° dunkelviolett wird. Ganz der letzteren Säure ähnlich verhält sich chlorhaltige Säure. Enthält indess die Schwefelsäure Spuren von Salpetersäure, so färbt sich das Kodamin schwarz und es ziehen intensiv dunkelgrün gefärbte Streifen von der Substanz hinweg, welche bald die ganze Flüssigkeit braungelb färben. Wird dann die Lösung erwärmt, so entfärbt sie sich unter Gasentwickelung, indem gleichzeitig die Substanz verbrennt.

Chlorkalk erzeugt in der essigsauren Lösung der Base einen weissen flockigen Niederschlag, welcher sich nicht in Essigsäure löst. Ein Ueberschuss von Chlorkalk verursacht Bräunung des Niederschlags.

---

*) Es wurde gelegentlich bei der Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrome beobachtet und hatte sich zwischen dem Platinschiffchen und dem Kupferoxyd gebildet.

Was ferner die elementare Zusammensetzung des Kodamins betrifft, so ist zuförderst anzuführen, dass die Base nach dem neuerdings eingeschlagenen Verfahren der Reinigung von einer Substanz befreit wird, welche mehr Kohlenstoff (70,5 pC.) enthält, als das Kodamin. Indess scheint das Material, welches früher zu meinen Versuchen verwendet wurde, rein gewesen zu sein, wenigstens ist die einzige wesentliche Differenz gegen jetzt, d. i. die den Kohlenstoffgehalt betreffende, wie ich leider erst vor Kurzem bemerkte, durch einen Rechnungsfehler verursacht worden. Die erste Analyse,*) welche ich mit der aus Benzin umkrystallisirten Substanz ausführte, gab Zahlen, welche sich den für die Formel $C^{20}H^{23}NO^4$ berechneten nähern; aus den weiteren Analysen aber, sowie aus dem Mittel sämmtlicher Analysen, lässt sich indess nur die Formel $C^{20}H^{25}NO^4$ ableiten, die wir als die richtige Formel für diese Base anzunehmen haben. Das Kodamin ist, wie bekannt, wasserfrei und zeigt daher bei 100⁰ keinen Verlust. Das bei 100⁰ C. getrocknete Alkaloïd:

Berechnet für die Formel						Versuche				
$C^{20}H^{23}NO^4$			$C^{20}H^{25}NO^4$			I.	II.	III.	IV.	Mittel
C^{20}	240	70,38	C^{20}	240	69,97	70,21	69,38	69,97	70,11	69,92
H^{23}	23	6,74	H^{25}	25	7,28	7,10	7,26	7,56	7,29	7,30
N	14	4,15	N	14	4,08	—	—	—	4,35	4,35
O^4	64	18,73	O^4	64	18,67	—	—	—	—	—
	341	100,00.		343	100,00.					

Was schliesslich die Salze des Kodamins angeht, so besitzen dieselben mit wenig Ausnahmen solche Eigenschaften, die nicht zu einer ausführlichen Untersuchung derselben einladen. Dazu kommt noch, dass man selbst bei Anwendung grosser Mengen von Morphinmutterlauge nur ein paar Gramme dieser seltenen Substanz erhält, so dass schon aus diesem Grunde nur wenige Bestimmungen damit ausgeführt werden konnten.

Salzsaures Kodamin reagirt neutral, ist amorph und in Wasser leicht löslich. Kochsalz scheidet das Salz aus der

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV, 694.

concentrirten wässerigen Lösung in öligen Tropfen ab, während es in verdünnter Lösung keine Fällung verursacht.

Salzsaures Kodamin-Platinchlorid ist ein gelber amorpher Niederschlag, welcher sich in Wasser sehr schwer löst und bei 35° getrocknet aus $(C^{20}H^{25}NO^4,HCl)^2 + PtCl^4 + 2H^2O$ besteht. Das Wasser verliert die Verbindung bei 100°. Bei 110° schon beginnt das Salz sich zu zersetzen; es färbt sich dunkel und bläht sich schliesslich auf.

Salzsaures Kodamin-Goldchlorid besteht aus gelben amorphen Flocken, welche leicht Gold metallisch abscheiden.

Salzsaures Kodamin-Quecksilberchlorid scheint sehr löslich zu sein, da bei Anwendung von mässig concentrirter Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Sublimatlösung kein Niederschlag erhalten wurde.

Jodwasserstoffsaures Kodamin $= C^{20}H^{25}NO^4,HJ + 1\frac{1}{2}H^2O$ wird als ein weisses krystallinisches Pulver erhalten, wenn das Chlorhydrat mit Jodkaliumsolution vermischt wird. Es löst sich leicht in Alkohol und in heissem Wasser, aber äusserst schwer in kaltem Wasser. Das Jodhydrat reagirt neutral und verliert bei seinem Erhitzen auf 100° das Krystallwasser.

Saures weinsaures Kodamin, in der Art dargestellt, dass gleiche Aequivalente von Säure und Base zusammen in wenig Wasser gelöst wurden, bleibt beim Verdunsten der Lösung als ein farbloser, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslicher syrupöser Rückstand, welcher nach längerer Zeit farblose Nadeln abscheidet.

Saures oxalsaures Kodamin wurde in entsprechender Weise wie vorstehendes Salz erhalten und gleicht ihm vollkommen.

Neutrales oxalsaures Kodamin ist amorph und löst sich sehr leicht in Wasser, eben so das essigsaure Kodamin.

Pikrinsaures Kodamin ist ein gelbes amorphes Pulver, das sich schwer in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser löst.

Narkotin.

Das Narkotin bleibt bei der angeführten Behandlung der schwarzen Mutterlauge zum geringsten Theile in Lösung und wird aus derselben, gemengt mit viel Papaverin, in Krystallen erhalten. Das Gemenge wird behufs möglichster Entfernung von braun gefärbten amorphen Substanzen in siedendem Alkohol gelöst und die beim Erkalten desselben erhaltene Krystallmasse mit etwa $^1/_3$ Oxalsäure zusammen in kochendem Wasser gelöst, worauf sich beim Erkalten und öfterem Umrühren der wässerigen Lösung der grösste Theil des sauren oxalsauren Papaverins in Krystallen abscheidet, während das Narkotin vollständig in der Mutterlauge bleibt. Um die letzten Reste des Papaverinsalzes möglichst zu gewinnen, welche noch in der Mutterlauge enthalten sind, erweist es sich als vortheilhaft, diese Lösung mit Ammoniak zu fällen und den mehr oder weniger harzigen Niederschlag nochmals mit $^1/_3$ Oxalsäure in der geringsten Menge kochenden Wassers zu lösen. Wird dann die Lösung mit einem Glasstab öfters umgerührt, so scheidet sich im Laufe einiger Tage das etwa noch vorhandene Papaverinsalz bis auf äusserst geringe Mengen ab. Die von den Krystallen des Papaverinsalzes befreite Lösung wird mit viel kaltem Wasser verdünnt, mit Ammoniak ausgefällt und das in Form eines weissen flockigen Niederschlages erhaltene Narkotin durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt, wobei die dem Niederschlage noch anhaftenden Spuren von Papaverin in der alkoholischen Mutterlauge bleiben. Es wird so die Base frei von anderen Opiumbasen erhalten.

Bezüglich der elementaren Zusammensetzung des Narkotins haben Matthiessen und Foster*) dargethan, dass alles Narkotin, welches dieselben untersuchten, nach der Formel $C^{22}H^{23}NO^7$ zusammengesetzt war, während bekanntlich vordem $C^{23}H^{25}NO^7$ als die richtige Formel für diese Base

*) Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. I, 330.

galt. Unter solchen Umständen glaubte ich einige Bestimmungen mit absolut reinem Material ausführen zu sollen.

Es gaben nun von der bei 100° getrockneten Substanz: 0,2575 Grm. 0,603 CO^2 und 0,130 H^2O.

Diese Zahlen sprechen somit für die Formel $C^{22}H^{23}NO^7$, welche

	verlangt		gefunden
C^{22}	264	63,92	63,86
H^{23}	23	5,57	5,61
N	14	3,39	—
O^7	112	17,12	—
	413	100,00.	

Da im übrigen die Proben von Narkotin von verschiedener Darstellung, sobald sie rein waren, keine Verschiedenheiten in ihrem Verhalten zu Reagentien zu erkennen gaben, so berechtigt mich dieses Resultat zu der Annahme, dass bisweilen Gemenge von Narkotin mit anderen Opiumbasen, insbesondere Papaverin, untersucht worden seien. So führt z. B. Husemann *) an, dass sich von mehren Narkotinsorten das anscheinend reinste Präparat, mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, blauviolett färbte. Dieses Verhalten würde einen Gehalt von Papaverin andeuten.

Nach meinen Beobachtungen löst sich reines Narkotin in concentrirter Schwefelsäure, mag nun dieselbe rein oder eisenoxydhaltig sein, mit grünlich-gelber Farbe auf. Die Lösung wird beim schwachen Erwärmen anfangs orangeroth, dann carmoisinroth, bis sich bei der Temperatur, wo die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, von der Oberfläche der Lösung aus blauviolette Streifen bilden und schliesslich die ganze Lösung schmutzig rothviolett gefärbt wird.

Das Narkotin ist unlöslich in kaltem Wasser, dagegen löst es sich nicht unerheblich in kochendem Wasser auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in glimmernden Krystallen ab. Auch löst sich dieses

*) Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 308.

Alkaloïd sehr leicht in kochendem Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten bis auf geringe Mengen ab und zwar in hübschen farblosen Prismen. Von Aether bedarf 1 Theil Alkaloïd bei 16° C. 166 Theile zur Lösung, nach Duflos von kaltem Aether von 0,735 spec. Gewicht 126 Theile.

Ammoniak löst das Alkaloïd in äusserst geringer Menge, während Kali- und Natronlauge, Kalkmilch und Barytwasser es bei gewöhnlicher Temperatur nicht lösen. Wird jedoch das basische Lösungsmittel erwärmt, so löst sich von dem Alkaloïd mehr und mehr auf. So scheidet beispielsweise die heisse Lösung, welche beim Kochen von Narkotin mit Kalkmilch resultirt, beim Erkalten kein Narkotin ab, auch lässt sich der basischen Lösung durch Aether kein Narkotin entziehen; bringt man aber zur Lösung etwas Salmiak, so bilden sich bald Krystalle von Narkotin, weil durch den Salmiak der Narkotinkalk zersetzt wird und die sich bildende Menge freien Ammoniaks nicht genügt, um alles Narkotin in Lösung zu halten. Dieses Verhalten des Narkotins sollte nicht unberücksichtigt bleiben, wenn man das Morphin nach dem Verfahren von Mohr darstellen will. Baryt wirkt noch günstiger lösend auf das Narkotin ein, als der Kalk. Wird Narkotin mit Barytwasser erwärmt, so tritt, noch ehe der Siedepunkt der Barytlösung erreicht ist, der Moment ein, dass die Krystalle des Narkotins schmelzen und schliesslich ganz verschwinden. In der Lösung befindet sich dann Baryt-Narkotin, oder wenn man so sagen will „narkotinsaurer Baryt." Der Lösung wird das Narkotin durch Aether nicht entzogen; aber nach Zusatz von Salmiak entsteht ein gelatinöser bis flockiger Niederschlag, und dann nimmt Aether, in dem sich eben dieser Niederschlag löst, Narkotin auf.

Findet indess das Kochen des Narkotins mit Barytwasser längere Zeit hindurch statt, so zersetzt sich ein geringer Theil des Alkaloïds, in Folge dessen man eine Substanz beobachtet, welche sich sehr leicht in Aether löst, aus demselben in dünnen, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt und mit Salzsäure ein äusserst leicht lösliches, ebenfalls in dünnen Prismen krystallisirendes Salz bildet. Diese Base hat

viel Aehnlichkeit mit dem Hydrokotarnin und entsteht wohl aus dem Narkotin nach der Gleichung:

$$C^{22}H^{23}NO^{7} + H^{2}O = \underset{\text{Hydrokotarnin.}}{C^{12}H^{15}NO^{3}} + \underset{\text{Opiansäure.}}{C^{10}H^{10}O^{5}}$$

Das Narkotin schmilzt bei 176° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich, wenige Grade darüber hinaus erhitzt, zersetzt.

Bezüglich der Salze des Narkotins habe ich nur Folgendes anzuführen:

Salzsaures Narkotin-Platinchlorid. — Beim Vermischen der wässerigen salzsauren Lösung mit Platinsolution in der Kälte entsteht ein blassgelber, anscheinend amorpher Niederschlag, welcher bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder auch im Exsiccator getrocknet aus

$$(C^{22}H^{23}NO^{7}, HCl)^{2} + PtCl^{4} + 2\,H^{2}O$$

besteht.

Saures oxalsaures Narkotin. — Wenn gleiche Aequivalente von Base und Oxalsäure zusammen in kochendem Wasser gelöst werden, so scheidet die Lösung nach ihrem Verdunsten bei mässiger Temperatur das Salz als eine ölige schwere Flüssigkeit ab, welche sich auf Zusatz von Wasser sehr leicht wieder löst.

Saures weinsaures Narkotin, in entsprechender Weise wie vorstehendes Salz erhalten, kann ebenfalls als ein völlig amorphes, in Wasser sich sehr leicht lösendes Salz gelten.

Beide letzteren Salze sind insofern von Interesse, als gerade mehre Opiumbasen mit Oxalsäure und Weinsäure ziemlich schwer lösliche Verbindungen bilden, so dass eine Trennung des Narkotins von diesen Basen mittelst einer der genannten Säuren leicht ermöglicht werden kann.

Chromsaures Narkotin $= (C^{22}H^{23}NO^{7})^{2}, Cr^{2}H^{2}O^{7}$. — Wird die Auflösung des Narkotins in verdünnter Schwefelsäure mit Kalibichromatlösung vermischt, so entsteht ein schön gelber, amorpher Niederschlag, welcher aber bald dicht und, wie es scheint, krystallinisch wird. Beim Trocknen im

Exsiccator färbt sich das Salz braungelb und zersetzt sich bei 70 bis 80° unter reichlicher Entwickelung von Dämpfen.

Pikrinsaures Narkotin ist ein gelber, flockiger, amorpher Niederschlag, den Kaliumpikrat in der Lösung des schwefelsauren Narkotins erzeugt. Das Salz löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, während kochendes Wasser davon sehr viel löst und beim Erkalten in amorphen Massen abscheidet. In der zur Lösung ungenügenden Menge heissen Wassers schmilzt der ungelöste Theil zu gelben Oeltröpfchen, die beim Erkalten amorph erstarren.

Papaverin.

Das Papaverin wird im vorliegenden Falle mit Narkotin gemengt erhalten, von welchem es mittelst Oxalsäure getrennt wird. Nachdem das Oxalat durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt worden ist, wird daraus die Base in der früher angegebenen Weise dargestellt und, mit den bekannten Eigenschaften begabt, in Krystallen erhalten.

Bezüglich des Verhaltens der Base zu concentrirter Schwefelsäure habe ich schon früher*) angeführt, dass sich diese Base in genannter Säure farblos löse, allein wenn Erwärmung stattfinde, so nehme die Lösung eine schwach violette Färbung an. Wenn ein Krystall mit der Säure in Berührung kommt, so bildet sich in Folge dieser Erwärmung eine schwach violette Zone um denselben, und dann erst, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, löst sich der Rest des Krystalls farblos. Daher kommt es auch, dass, wenn man grössere Mengen von Papaverin mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst, sich diese ausnahmslos blauviolett färben und sich mit violetter Farbe lösen; allein die Intensität der Farbe, welche die Lösung nachher besitzt, entspricht nicht der angewendeten Menge Substanz, offenbar, weil sich ein nicht unerheblicher Theil des Alkaloïds farblos löste. Enthält die Säure Eisenoxyd, so ist diese Färbung bei weitem

*) A. a. O. S. 76, auch Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. IV, 694.

nicht so intensiv als bei Anwendung reiner Säure. Je reiner die Substanz ferner ist und je vorsichtiger man die Säure anwendet, desto weniger wird die blauviolette Farbe des Papaverins beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure zum Vorschein kommen.

Die frisch bereitete schwefelsaure Lösung giebt auf Zusatz von kaltem Wasser eine milchige Trübung, resp. harzigen Niederschlag, welcher sich bald in farblose Krystalle von Papaverinsulfat umsetzt. Kein anderes Opiumalkaloïd zeigt diese Eigenschaft; denn wenn auch eine Lösung von Pseudomorphin in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von kaltem Wasser einen weissen Niederschlag giebt, so ist eben dieser Niederschlag nicht harzig, sondern pulverig, krystallinisch.

Wenn die Auflösung von Papaverin in concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, so tritt bekanntlich bald eine dunkelviolette Färbung derselben ein. Kaltes Wasser erzeugt dann in dieser Lösung die Fällung von dunkelbraunen, amorphen Flocken, welche in verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure, in Essigsäure, Alkohol, Aether und Wasser so gut wie unlöslich sind. Concentrirte Schwefelsäure dagegen löst die Substanz sehr leicht mit prächtig purpurrother Farbe, eben so Ammoniak und Kalilauge. In der ammoniakalischen Lösung erzeugt Essigsäure wieder die Fällung der ursprünglichen amorphen Substanz. Die prachtvolle, purpurrothe, basische Lösung besitzt ein eminentes Färbungsvermögen; denn einige Tropfen der Lösung, in grosse Mengen kaltes Wasser gebracht, färben dieselben noch deutlich roth. Dieser Farbstoff ist die Substanz, welche die blaue Färbung des Papaverins beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure verursacht; es wird davon um so mehr gebildet werden, je höher die Temperatur ist, welche beim Zusammentreffen der concentrirten Massen, der Säure und der Alkaloïdkrystalle, nothwendig statt hat.

Mit Salzsäure bildet das Alkaloïd ein gut krystallisirendes Salz, das sich bei 18° C. in 37,3 Theilen Wasser löst. Diese Bestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass

Wasser bei der angegebenen Temperatur mit dem fein zertheilten Salz gut geschüttelt wurde. Man setzt sich dann nicht der Gefahr aus, dass man eine übersättigte Lösung erhält. Dagegen werden leicht übersättigte Lösungen erhalten, wenn das Chlorhydrat unter Anwendung von Wärme in Wasser gelöst wird. E. L. Mayer*) machte nun, als er Chlorzink auf Papaverinchlorhydrat kurze Zeit bei 125° einwirken liess, bei dem resultirenden Alkaloïdsalz eine ähnliche Beobachtung, nur meint Mayer, dass er ein neues Derivat erhalten habe, welches nach folgender Gleichung vom Papaverin derivire:

$$2\,C^{20}H^{22}NO^{4} - H^{2}O = C^{40}H^{42}N^{2}O^{7}$$

Papaverin nach Mayer. — angeblich neues Derivat.

Ganz abgesehen davon, dass mir die von Mayer für das Papaverin in Vorschlag gebrachte Formel $C^{20}H^{22}NO^{4}$ nicht annehmbar zu sein scheint, so sprechen schon die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses angeblich neuen Derivats dafür, dass es nichts weiter als gewöhnliches Papaverinchlorhydrat sei. Dasselbe, nach der Formel $C^{21}H^{21}NO^{4},HCl$ zusammengesetzt,

	verlangt	Mayer fand
C	65,03	65,01
H	5,68	6,30
Cl	9,16	9,49.

Wenn jedoch Papaverinchlorhydrat längere Zeit mit Chlorzink erhitzt wird, namentlich bei gesteigerter Temperatur, so tritt allerdings Zersetzung desselben ein. Da indess Mayer diese Zersetzung weiter studiren will, so verlasse ich diesen Gegenstand, um mich zu einem anderen Derivat des Papaverins zu wenden, nemlich zu dem

Nitropapaverin.

Die farblose Lösung des Papaverins in verdünnter Salpetersäure färbt sich auf Zusatz von concentrirter Salpeter-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IV, 128.

säure gelb und trübt sich milchig; allein weiterer Zusatz von dieser Säure bringt die Trübung zum Verschwinden und dann scheiden sich nach einiger Zeit aus der Lösung hübsche gelbe Prismen des Nitrosalzes ab. Dasselbe Salz wird auch erhalten, wenn das Papaverin mit concentrirter Säure schwach erwärmt wird; indess verläuft die Reaction etwas stürmisch und veranlasst die Zersetzung eines Theils des entstandenen Nitroderivats. Bei weitem vortheilhafter ist es, 1 Theil Alkaloïd mit circa 10 Theilen Salpetersäure von 1,06 sp. Gew. zu übergiessen, die Lösung bis zum Kochen zu erhitzen und dann erkalten zu lassen, worauf sich alsbald das salpetersaure Nitropapaverin abzuscheiden beginnt. Das Salz wird behufs der Reindarstellung der Base mit Ammoniak zersetzt, die ausgeschiedenen Flocken werden in verdünnter Salzsäure gelöst und mittelst Glaubersalz aus dieser Lösung das Nitropapaverin als Sulfat gefällt. Nachdem man aus dem letzteren Salze die Base vermittelst Ammoniak wieder isolirt hat, wird sie schliesslich durch Umkrystallisiren aus verdünntem kochenden Weingeist rein erhalten. Bei dieser letzteren Operation, sowie beim Trocknen der Substanz muss man das Licht möglichst abhalten, da die Substanz gegen dasselbe sehr empfindlich ist und sich gelb färbt. Gleichwohl ist es äusserst schwer, grössere Massen des Alkaloïdes vollkommen farblos zu erhalten. In der Regel bildet das Nitropapaverin blassgelbe, zarte Prismen, welche wollig in einander verfilzt sind. Nur dann werden etwas besser ausgebildete Prismen erhalten, wenn die Krystallisation aus starkem Weingeist erfolgt. Wenn die schwach erwärmte, wässerige Lösung des Chlorhydrats nach vorherigem Vermischen mit H^3N mit Aether ausgeschüttelt wird, so scheidet der letztere das Alkaloïd in äusserst zarten, concentrisch gruppirten Nadeln ab, welche farblos sind, aber sich am Lichte sehr rasch gelb färben. Anderson,*) dem wir die ersten Angaben über Nitropapaverin verdanken, erhielt diese Base in blassrothgelben Nadeln, welche augenscheinlich noch nicht rein waren. Eine

*) Ann. Chem. Pharm. XCIV, 237.

Probe, von Nitropapaverin nach dem Verfahren von Anderson dargestellt, liess daher, in der eben bezeichneten Weise gereinigt, keinen Unterschied von meinem Nitropapaverin wahrnehmen.

Das Nitropapaverin enthält, wenn es aus verdünntem Weingeist krystallisirt, oder aus seinen Salzen mittelst Ammoniak gefällt wird, 1 Mol. H^2O, welches es bei 100° nicht verliert. Erst bei 163° C., dem Schmelzpunkte der Substanz, beginnt die Entwickelung des Krystallwassers; doch färbt sich gleichzeitig die Substanz gelb und schliesslich braun. Bei höherer Temperatur tritt endlich lebhafte Gasentwickelung ein und die Substanz verpufft, besonders wenn das Erhitzen im Sauerstoffgase statthat.

Dem bei 100° getrockneten Nitropapaverin kommt die Formel $C^{21}H^{22}(NO^2)NO^5$ zu, welche

	verlangt		Versuch I.	Versuch II.
C^{21}	252	60,87	60,56	61,01
H^{22}	22	5,31	5,49	5,51
N^2	28	6,76	—	—
O^7	112	27,06	—	—
	414	100,00.		

Die Entstehung dieser Substanz würde nach der Gleichung

$$C^{21}H^{21}NO^4 + NHO^3 = C^{21}H^{22}(NO^2)NO^5$$

erfolgen. Wie aber erwähnt wurde, so ist in dieser Verbindung 1 Mol. H^2O als Krystallwasser enthalten und mithin die Formel des nitrirten Papaverins $C^{21}H^{20}(NO^2)NO^4 + H^2O$.

Das Nitropapaverin löst sich ziemlich leicht in kochendem Alkohol, dagegen schwer in kaltem Weingeist, sehr leicht in Chloroform, welch letzteres es beim Verdunsten in hübschen zarten Prismen zurücklässt. Von Aether lösen bei 12° C. 3100 Theile einen Theil Nitropapaverin auf. Eben so löst siedendes Benzin das Alkaloïd in geringer Menge auf und scheidet es beim Erkalten in äusserst dünnen Nadeln ab. Wasser, Kalilauge und Ammoniak lösen das Alkaloïd nicht.

Das Nitropapaverin, für sich geschmacklos, schmeckt in Verbindung mit Säuren schwach bitter. Da es rothes Lackmuspapier nicht bläut, so ist es auch nicht fähig, die Säuren zu neutralisiren, daher die Salze, welche mit wenigen Ausnahmen sehr hübsch krystallisiren, durchgehends Lackmustinctur röthen. In Essigsäure löst sich das Alkaloïd äusserst schwierig auf, so dass man, um einen kleinen Theil des Alkaloïds in Lösung zu bringen, erhebliche Mengen Essigsäure anwenden muss.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Nitroderivat leicht auf und zwar bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe, bei 150° und darüber mit schmutzig dunkelbrauner Farbe. Es differirt daher dieses Verhalten des Nitropapaverins wesentlich von dem des Papaverins.

Von den Salzen dieser Nitrobase sind folgende dargestellt worden:

Salzsaures Nitropapaverin

$$= C^{21}H^{20}(NO^2)NO^4, HCl + 1\frac{1}{2}\,H^2O.$$

Dasselbe wird in blassgelben, seideglänzenden, zarten Prismen erhalten, welche sich in kochendem Wasser und in Alkohol erheblich lösen. Die heisse, wässerige Lösung bleibt beim Erkalten lange Zeit übersättigt, sie zeigt mithin ein Verhalten, das um so mehr überraschen muss, als das Salz bei 16° C. in 288 Theilen Wasser sich löst.

Salzsaures Nitropapaverin-Quecksilberchlorid ist ein gelbliches, amorphes Pulver, welches sich in heissem Alkohol und Wasser ziemlich leicht löst, aber unlöslich in kaltem Wasser ist.

Salzsaures Nitropapaverin-Platinchlorid

$$= (C^{21}H^{20}(NO^2)NO^4, HCl)^2, PtCl^4$$

wird als ein gelber krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich in Wasser und verdünnten Säuren nicht löst und kein Krystallwasser enthält.

Salzsaures Nitropapaverin-Goldchlorid ist ein gelber, amorpher, flockiger Niederschlag, der sich sehr wenig in kochendem Wasser löst.

Bromwasserstoffsaures Nitropapaverin kryst. in zarten blassgelben, in Wasser schwerlöslichen Prismen.

Jodwasserstoffsaures Nitropapaverin
$= C^{21}H^{20}(NO^2)NO^4, HJ$.

Wenn die verdünnte, heisse, wässerige Lösung des Chlorhydrats mit Jodkaliumsolution vermischt wird, so scheidet sich das Jodhydrat in kleinen rectangulären, dem Jodblei an Farbe ähnlichen Blättchen und kurzen Prismen ab, welche sich in heissem Wasser sehr schwer und kaum in kaltem Wasser lösen. Ist die Chlorhydratlösung einigermassen concentrirt, so wird ein gelber, dichter Niederschlag des Jodhydrats erhalten. Die neue Verbindung enthält kein Krystallwasser.

Salpetersaures Nitropapaverin wird zwar unmittelbar bei der Darstellung des Nitropapaverins erhalten, aber es ist in diesem Zustand von rothbrauner Farbe und lässt sich nicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein erhalten. Zum Zwecke der Untersuchung habe ich das Salz in der Weise dargestellt, dass ich die verdünnte, heisse, wässerige Lösung des Chlorhydrats mit etwas Natronsalpeter vermischte und dann das Salz, welches sich hierbei ausscheidet, aus kochendem Wasser umkrystallisirte. Auch habe ich die essigsaure Lösung der Nitrobase mit concentrirter Salpetersäure vermischt, wodurch augenblicklich eine gelatinöse Ausscheidung des Nitrats erfolgte, welches sich nach kurzer Zeit in kleine Prismen umsetzte. Das Salz löst sich in kochendem Wasser etwas auf, ist aber so schwer löslich in kaltem Wasser, dass eine solche Lösung mit Ammoniak keinen Niederschlag giebt.

Die Formel des Salzes wurde zu $C^{21}H^{20}(NO^2)NO^4, NHO^3 + H^2O$, ermittelt.

Neutrales schwefelsaures Nitropapaverin, durch Wechselzersetzung von Chlorhydrat und Glaubersalz erhalten, sowie durch Kochen von verdünnter Schwefelsäure mit einem Ueberschuss der Base entstanden, besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, sich aus seiner wässerigen Lösung in gelatinösen Massen abzuscheiden. Das aus zarten blassgelben Prismen bestehende Salz schrumpft zu einer gelben, dichten Masse zusammen, wenn es an der Luft getrocknet wird.

Nach dem Zerreiben bildet es dann ein gelbes Pulver, das bei 35⁰ einen grossen Theil des Krystallwassers (nahezu 3 Mol.) verliert, welches aber den Verlust an feuchter Luft bald wieder ergänzt. Das Salz löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, kaum in kaltem Wasser und eignet sich daher vortrefflich zur Reindarstellung der Basse.

Für das lufttrockne Salz wurde die Formel
$2\,C^{21}H^{20}(NO^2)NO^4, SH^2O^4 + 8\,H^2O$, ermittelt.

Saures oxalsaures Nitropapaverin. — Die Base wird in einem Ueberschuss von Oxalsäure gelöst und das sich ausscheidende Salz durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt. Es krystallisirt in gelben Prismen, die so zart und in einander verwachsen sind, dass das Ganze gelatinös erscheint. Das Salz löst sich sehr schwer in Wasser und Alkohol. Die Analyse der Verbindung führte zur Formel $C^{21}H^{20}(NO^2)NO^4, C^2H^2O^4 + 2\,H^2O$.

Saures weinsaures Nitropapaverin krystallisirt in blassgelben, dünnen Prismen, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

Pikrinsaures Nitropapaverin ist ein gelber Niederschlag, amorph flockig, im Wasser schwer löslich.

(Schluss im nächsten Hefte.)

Ueber Opiumextract und Opiumuntersuchung.

Von E. Heintz, Apoth. in Duisburg.

Opium verkaufen die Droguisten als eine trockne Waare, obgleich es eine wasserhaltige Waare ist. Ich fand (mit Ausnahme eines Quantum, von England bezogen mit 13% Wasser) nie unter 15%, zuweilen sogar über 16% Wasser. Kürzlich kaufte ich 2 Pfund Opium, wovon das 1 Pfund in kleinen Kuchen 15% Wasser enthielt, das andere Pfund aber, aus einem Kuchen bestehend, enthielt 21% Wasser. Nimmt man das Pfund zu 8 Thlr. an, so kostet also eigentlich das

1 Pfund 9 Thlr. 10 Sgr. und das andere Pfund circa 10 Thlr. 4 Sgr. Es wäre also durchaus nöthig, dass die Collegen entweder ganz trockne Waare (in Stücken!) kauften oder ein Maximum des Wassergehaltes festsetzten. Man hüte sich vor dem Einkauf von Opiumpulver. Pulver nimmt in kurzer Zeit ziemliche Mengen Wasser auf, je feiner, desto mehr. Ich lese nun in einem Preis-Courant das Pfund Opiumpulver zu 13 Thlr. 15 Sgr. Bei 50% Extract-Ausbeute (ich erhielt von obigem Opium so viel) hätte man also 2 Pfund Opiumpulver nöthig, macht 27 Thlr.; in diesem Preis-Courant steht aber das Pfund Extr. Opii zu 25 Thlr., also 2 Thlr. billiger, ohne alle und jede Arbeits- etc. Entschädigung! Da der Droguist die Vorschrift der Ph. Bor. nicht zu befolgen hat, so wäre eine Verarbeitung des nassen Opium zu Extract denkbar und würde es dann bei 40% Ausbeute eine allenfalls lohnende Arbeit sein.

Ich fand in obigem Opium 10,6% Morphium nach der von Hager-Jacobsen, Pharm. Centralhalle Nr. 31, 1869 angegebenen Methode, die in 10—12 Stunden vorzügliche Resultate giebt.

Die Opiumuntersuchung nach Stein, (Archiv, Band 148, Seite 150, 1871) ist allerdings viel einfacher, ich möchte jedoch einen Unterschied von 0,5 bis 1,0% nicht wagen zu beurtheilen. Um diese Untersuchung nutzbar zu machen, ist die Durchschnittsöffnung des Cylinders und die Zeit, nach welcher man beobachtet, durchaus festzusetzen. Das Jod-Chloroform färbt sich nemlich, je länger es steht, um so dunkler, besonders aber die etwa oben hängen bleibenden Tropfen. Dies scheint der Zutritt der Luft zu veranlassen. Das Jod-Chloroform färbt Stärkekleister nicht, wird auch durch Ammoniak, Salzsäure und Chlorwasser entfärbt. Das Jod wird also eine Verbindung mit Chloroform eingegangen sein. Sollte sich aber so vielleicht eine maassanalytische Bestimmung des Morphium, durch die Bestimmung des gewonnenen Jod's machen lassen?

Duisburg, den 21. Februar 1872.

Eine der Aufklärung bedürftige Stelle in den Anfangsgründen der Chemie (Elementa Chemiae) von Hermann Boerhave, über das natürliche Salz des Harnes.

Von Dr. C. Ph. Falck, Prof. in Marburg.

Die Anfangsgründe der Chemie des im Jahre 1738 zu Leyden verstorbenen Professors Hermann Boerhave enthalten unter der Aufschrift: „der XCVIII. Process, das natürliche Salz aus dem Urin“ einen Abschnitt, den Jeder, dem die Cultur der Geschichte der Chemie nicht ganz gleichgültig ist, aufgeklärt wünschen muss. Die mir vorliegende gedruckte deutsche Uebersetzung der Elementa Chemiae giebt diesen Abschnitt also:

„Zubereitung. Lass sehr frischen Urin von gesunden Menschen, der lange im Leibe gewesen, bei einer gleichen Hitze von 200 Grad in einem sehr reinen Gefäss so lange ausdämpfen, bis der Urin die Dicke eines frischen Milchrahms erhalten, alsdann giess ihn so heiss durch einen Hippocras-Sack, damit das zähe Oel in dem Sacke einigermaassen zurückbleibe und von dem Urin geschieden werde. Je sorgfältiger dies geschieht, desto besser ist es. Alsdann setze eine grosse Menge von dieser verdickten Flüssigkeit in einem hohen, gläsernen, cylindrischen und mit einfachem Papier verbundenen Glase ein ganzes Jahr an einen kalten Ort bei Seite, und lass es stille stehen, so wird auf dem Boden ein salziges, festes, hartes, etwas durchsichtiges, braunes Wesen überall anschiessen, oben aber wird eine dicke, schwarze, fette Flüssigkeit stehen, die von dem angeschossenen Salze zurückgetrieben, und gleichsam davon ausgeworfen worden, solche giess behutsam ab, die salzige Materie nimm heraus und spüle selbige mit sehr kaltem Wasser in einem anderen Geschirre fein ab, damit sie von den öligen Unreinigkeiten möge gereiniget werden, welches gar leicht geschiehet, indem sie das kalte Wasser nicht leicht auflöset. Diese salzige Materie hebe unter vorgedachtem Namen auf. Wenn sie darauf im warmen Wasser aufgelöset, und einigemal durch-

geseihet wird, bis die Lauge klar und helle ist, alsdann aber in einem reinen, gläsernen Gefäss so lange abgedunstet wird, bis oben darauf ein Häutlein zum Vorschein kommt und alsdann an einen kalten Ort still hingesetzet wird, so werden Salzklümpchen nach ihrer Art anschiessen, die von allen anderen Salzen sehr unterschieden sind. Sie kommen an Gestalt und Festigkeit den Krystallen des Zuckers ziemlich gleich. Sie stinken nicht; sind nicht alkalisch, und auch nicht sehr flüchtig. Und dieses ist das natürliche Salz des Urins."

Bei der Lectüre dieser Unterweisung in der Darstellung des s. g. natürlichen Harnsalzes sagte ich mir zunächst, dass der von Boerhave gebrauchte Ausdruck „Salz" nicht im jetzigen Sinne aufgefasst werden darf. Zur Zeit, als Boerhave seine Elemente der Chemie schrieb, verband man mit dem Worte Salz einen anderen Begriff, als den heutigen. Jedes aus Mineralien, Pflanzen oder Thieren in Krystallen darstellbare Präparat wurde damals ein Salz genannt.

Weiter sagte ich mir bei dem Studium der Boerhave'schen Vorschrift, dass die darin vorkommenden Temperaturbestimmungen nicht ohne Weiteres auf unsere jetzigen Thermometer bezogen werden dürfen. Das Boerhave'sche Buch enthält einen Abschnitt, der also überschrieben ist: „Beschreibung des Fahrenheit'schen Thermometers, nebst dessen Gebrauch bei chemischen Arbeiten." Man kann daraus ersehen, dass Boerhave den Urin etwa bei 70° R. verdampfte.

Ferner brachte ich bei der Lectüre des Boerhave'schen Buches heraus, wie die Anfangsworte der gegebenen Vorschrift, nemlich die Stelle: „lass sehr frischen Urin von gesunden Menschen, der lange im Leibe gewesen," eigentlich zu verstehen sind. Boerhave bezeichnet mit diesen Worten die Art von Urin, welchen neuere Urologen „Urina sanguinis" nennen, d. i. die Art von Urin, welche etwa 12 bis 15 Stunden nach der letzten Mahlzeit, nach der letzten Aufnahme von Speise und Trank gebildet und ausgeleert wird. Jeder Urin, der nach einer mit Schlafen verbrachten

Nacht früh Morgens vor dem Frühstücke gelassen wird, ist ein solcher, wie Boerhave ihn zur Darstellung seines Präparates wünschte.

Der geneigte Leser wird bei dieser Verständigung über den Text der Boerhave'schen Vorschrift schon gemerkt haben, wohinaus ich will. Ich habe die Ueberzeugung gewonnen, dass schon Boerhave krystallisirten Harnstoff darstellte, dass das natürliche Harnsalz des Boerhave identisch ist mit unserem Harnstoff.

Meine Ueberzeugung, dass Boerhave krystallisirten Harnstoff gewann, gründet sich zunächst auf die Methode der Darstellung. Er nahm Morgenurin, dampfte diesen siedend bis zur Syrupsdicke ein, goss die concentrirte Masse durch ein Tuch, sammelte das Durchgelaufene in einem Glascylinder, bedeckte diesen mit einem Papier, brachte den Cylinder an einen kalten Ort und liess ihn da ruhig und sehr lange Zeit (etwa ein Jahr lang) stehen. Er erhielt so ein salziges, festes, hartes, etwas durchsichtiges, braunes Wesen, d. h. in der Mutterlauge vertheilte Krystalle. Es gelang ihm auch, diese Krystalle von der braunen Mutterlauge zu trennen und umzukrystallisiren und weisse, grössere Krystalle darzustellen.

Dass die Boerhave'sche Charakteristik des natürlichen Harnstoffsalzes viel zu wünschen übrig lässt, wer wollte das bestreiten?

Meine Ueberzeugung, dass Boerhave der Entdecker des Harnstoffes ist, stellt zunächst nur eine Vermuthung dar und ich muss wünschen, dass diese entweder zur Gewissheit erhoben, oder widerlegt werde. Wie wird das geschehen können?

Dass ein Streit mit blossen Worten bei dieser Angelegenheit zu keinem befriedigenden Ziele führen kann, bedarf keiner Beweisführung. Es bedarf dazu einer chemischen Arbeit und der Zweck dieser meiner Besprechung ist grade der, eine solche anzuregen. Vielleicht findet sich im geehrten Leserkreise dieser Zeitschrift Jemand, der sich dazu bestim-

men möchte, die von Boerhave gegebene Vorschrift zur Darstellung des natürlichen Harnsalzes neu auszuführen und die Krystalle, die dabei gewonnen werden, genauer zu untersuchen. Was Alles dabei zu berücksichtigen ist, bedarf keiner Ausführung. Jedenfalls müssen die Krystalle auch darauf geprüft werden, ob sie mit Salpetersäure salpetersauren, mit Oxalsäure oxalsauren Harnstoff bilden. Kann die Elementaranalyse der Krystalle ausgeführt werden, um so besser! Es würde mich freuen, wenn diese Zeilen dazu beitrügen, darüber Klarheit zu schaffen, ob Boerhave als Entdecker des Harnstoffs anzusehen ist, oder nicht.

Marburg, 6. März 1872.

Druckfehler-Verbesserung.

In der Notiz von W. Stromeyer, die trocknen narkotischen Extracte, im Märzheft 1872 dieses Archivs, S. 225, steht Zeile 14 von unten unrichtig + 80° C.; es muss heissen + 50° C.

H. L.

II. Chemische Technologie.

Ueber Ransome's künstliche Steine und Marmorkitt.

Von A. Hirschberg.*)

Der Engländer Ransome hat bekanntlich die von ihm erfundenen künstlichen Steine neuerlichst durch eine Zusammensetzung von Portland-Cement, Kreide, Sand, etwas Kieselerde (Infusorienerde, Kieselguhr) und kieselsaurem Natron (Wasserglas) ersetzt und entspricht diese in der That den Forderungen, welche man an derartige Mischungen stellen kann. Ransome hat aber über das relative Mengen-Verhältniss dieser Bestandtheile Näheres nicht angegeben und erschien es von Interesse, dasselbe kennen zu lernen und die Widerstandsfähigkeit dieser künstlichen Steine gegen die Einflüsse der Witterung durch Versuche zu ermitteln. Zu diesen Zwecken wurden die obengenannten festen Bestandtheile in nachstehenden drei Verhältnissen gemischt und mit Natronwasserglas zu einem dickflüssigen Brei angewirkt:

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.
Cement	12 Th.	6 Th.	9 Th.
Schlämmkreide	6 „	12 „	6 „
feiner Sand	6 „	6 „	6 „
Kieselguhr (von Altenschlirf am Vogelsberge)	1 „	1 „	1 „

Die Erhärtung aller drei Mischungen erfolgte in verhältnissmässig kurzer Zeit, Nr. 2 zeigte die grösste Härte, Nr. 3

---

*) Als Separatabdruck aus der deutschen Bauzeitung vom 30. Nov. 1871 vom Hrn. Verfasser mitgetheilt. *H. L.*

das gröbste Korn. Diese drei Proben wurden vom Mai dieses Jahres ab mehre Monate hindurch den Einwirkungen der Witterung ausgesetzt und haben dieselben hierdurch an Härte zugenommen, während ihre Oberfläche durch ausgeschiedene Kieselsäure eine weissliche Farbe angenommen hatte. Diese Mischungen dürften sich hiernach besonders zu Ornamenten, welche im Freien zu dauern haben, empfehlen und bei der Billigkeit des Materials und der leichten Formbarkeit der Masse einer vielfachen Anwendung werth sein. Zu ermitteln bleibt, mit welcher Substanz die Formen zu isoliren sein werden, um die erhärtete Masse leicht loszulassen. —

In der Versammlung der polytechnischen Gesellschaft zu Berlin am 16. Februar 1871 wurde u. A. die Frage wegen eines haltbaren Kittes für Marmor behandelt, ohne dass die aus der Mitte der Versammlung gemachten Vorschläge eine allseitige Billigung gefunden hätten. Zu derselben Zeit ungefähr war dem Verfasser dieses die Aufgabe geworden, eine Platte von Gypsmarmor (Alabaster), 25^{cm} lang, 16^{cm} breit und 2^{cm} hoch, welche mit einer 1,5^{cm} hohen Schicht von buntem Stuck bedeckt ist und deren unterer Theil in zwei schräge Stücke, die Bedeckung aber in vier unregelmässige Stücke gesprungen war, welche sich von der Unterlage getrennt hatten, zu kitten. Weder Wasserglas noch Wasserglas mit Kreide oder gebrannter Magnesia, noch Glycerinbleioxyd oder Gyps gaben eine haltbare Verbindung, dagegen ward dieselbe durch Anwendung der oben verzeichneten Mischung Nr. 1 vollständig und dauernd bewirkt. Anfangs witterte aus den Sprungstellen Glaubersalz aus und konnte aus dem Aufhören dieser Auswitterung auf die Erhärtung des Kittes geschlossen werden. Weiter wurde von einem grobkörnigen Marmorstück mittels Meissels ein unregelmässiges Stück abgesprengt und die Bruchflächen mit derselben Mischung sorgfältig bestrichen, die Stücke genau aufeinander gepasst und der Ruhe überlassen, auch die äussere Nath mit dem Kitte ausgestrichen. Nach 24 Stunden hatte eine vollständige Erhärtung des Kittes und eine feste Vereinigung der getrennten Stücke stattgefunden, während Wasserglas allein wirkungslos geblie-

ben war. Zu bemerken ist noch, dass zur Erhärtung des Kittes künstliche Wärme nicht erforderlich, dass derselbe nach Bedürfniss gefärbt werden, sowie dass jede der gegenwärtig an vielen Orten vorkommenden Infusorien-Erden, die zu den vorliegenden Versuchen verwendete ersetzen kann.

Sondershausen, November 1871.

Gegen Schimmelbildung auf Gummilösungen.

Von Demselben.

Das Bestreben, die Gummilösungen vor Schimmelbildung zu bewahren, hat zu einer Reihe von Mitteln Veranlassung gegeben, von denen, so viel dem Verf. dieses bekannt geworden, noch keins dem Zwecke entsprochen hat. Namentlich hat sich das neueste, Chinin, wie Dr. Romer in Altdamm den „Industrieblättern" mittheilt, nicht bewährt. Ein zufälliger Versuch aber hat Verf. dieses schon vor einigen Jahren ein solches Präservativ an die Hand gegeben und besteht solches einfach darin, dass man das mit Alkohol befeuchtete Gummipulver in der entsprechenden Menge Wasser auflöst, und die Lösung mit einigen Tropfen englischer Schwefelsäure versetzt. Nachdem der Gypsniederschlag sedimentirt, resultirt eine bei Anwendung auch von nicht ganz weissem Gummi fast ungefärbte Lösung und hatte dieselbe, in einem Glase, welches nur lose mit einem durchbohrten Kork, in welchem ein Pinsel befestigt, bedeckt war, nach achtzehnmonatlicher Aufbewahrung an einem jedem, Temperaturwechsel ausgesetzten Orte weder an Klebkraft verloren, noch zeigte sich die geringste Spur von Schimmel.

Selbstverständlich wird eine solche Lösung nicht in allen Fällen, jedenfalls aber da anwendbar sein, wo die saure Reaction derselben nicht nachtheilig ist.

Zur Verhütung des Schimmelns der Dinte und um die Säuerung des Stärkekleisters auf lange Zeit hintanzuhalten, bedarf es nur des Zusatzes von einigen Tropfen ätherischen Senföls. —

Die Borsäure als Conservirungsmittel für Milch und Bier.

Von Demselben.

Bekanntlich ist der Borax als ein Mittel empfohlen worden, durch welches die Säuerung der Milch verlangsamt werden kann. Im vorigen Jahre, 1870, ward die Borsäure in Schweden unter dem Namen Aseptin in grossen Quantitäten als Conservirungsmittel für Milch mit Erfolg verwendet und hat man dieselbe dort mit gleichem Erfolge zur Conservirung von Fleisch und, um die das äussere Ansehen des Fleisches schädigende Einwirkung des Eichenholzes der Fässer zu neutralisiren, ein Gemisch von gleichen Theilen Borsäure und Alaun angewendet und dieses unter dem Namen doppeltes Aseptin in den Handel gebracht.

Als Zusatz zur Milch wurde von dem Verf. dieses durch die Borsäure folgendes Resultat erlangt.

In zwei Pfund frisch gemolkener Milch wurde am 26. Juni 1871 1 Grm. gepulverter Borsäure aufgelöst und die Satte bei 10° R. Temperatur der Ruhe überlassen, gleichzeitig auch die in derselben Milchstube aufgestellte nicht mit Borsäure versetzte Milch beobachtet.

Nach den in dem Zeitraume von 6 zu 6 Stunden vorgenommenen Untersuchungen zeigte sich erst nach 96 Stunden eine sehr schwache Reaction auf Säure, nur erst ganz augenscheinlich nach 120 Stunden. Bei der nicht mit Borsäure versetzten Milch zeigte sich nach 36 Stunden die erste, nach 48 Stunden bereits starke Säurereaction. Die Rahmausscheidung ging bei letzterer viel rascher und vollständiger vor sich, als bei ersterer, und war mit 84 Stunden vollständig.

Die mit Borsäure versetzte Milch schied den Rahm mit äusserster Langsamkeit aus und bedeckte selbst nach Verlauf von 120 Stunden die Oberfläche der Milch nur eine dünne Schicht Rahm. Die Ausscheidung an Rahm war keine vollständige, doch wurde eine weitere Beobachtung aufgegeben, weil die Milch mit Rahmschicht einen sehr merklichen Geruch nach Zersetzung von sich gab, sich also der vollständigen Unbrauchbarkeit näherte. Im Uebrigen ist zu bemerken, dass dieser Versuch bei einer Temperatur von durchschnittlich 10 Grad Reaumur vorgenommen wurde. —

Hiernach dürfte die Borsäure als ein wirksames Conservirungsmittel für Milch anzusprechen, aber nicht geeignet sein, die Rahmabscheidung ohne Säuerung der Milch zu ermöglichen.*)

Auf Grund dieses Experiments wurde ein gleicher Versuch mit Bier angestellt und zu dem Ende am 7. Octb. 1871 in einer Weinflasche voll am 30. Aug. gebrauten, vollständig blanken Lagerbiers 1 Grm. gepulverter Borsäure, dieselbe Menge dieser Säure in einer gleich grossen Quantität einfachen (obergährigen) am 2. Octbr. gebrauten gut ausgegohrnen ebenfalls vollständig blanken Bieres aufgelöst und beide lose verkorkte Flaschen bei + 10,5° R. hingestellt. Beide Biere, von blonder Farbe, zeigten vor dem Zusatz der Borsäure eine schwache, meist von Kohlensäure herrührende, saure Reaction, welche nach diesem Zusatz dieselbe blieb und auch nach sieben Tagen nicht zugenommen hatte. Vom 14. Octbr. bis zum 14. November wurden beide Flaschen, unter öfterem Probeziehen, in einer zwischen + 14 und + 1° R. schwankenden Temperatur aufbewahrt und waren beide Biere nach Verlauf dieser Zeit opalescirend geworden; aber ungeachtet während dieser Zeit die Flaschen um ein Sechstheil ihres Inhalts geleert worden und der lose Verschluss derselbe geblieben, hatte die Säuerung der Biere nicht wesentlich zugenom-

---

*) Dieser Versuch wurde von Herrn Oberamtmann Weber-Sondershausen angestellt.

men, der Geschmack beider Proben war nicht mehr frisch, aber ein sogenannter „Stich“ nicht bemerkbar.

Am 14. Novbr. wurden beide Flaschen in einen fast stetig 14° R. warmen Raum übertragen, wo die Opalescenz des Inhalts bald wieder verschwand und erst Ende des Monats waren beide Biere, und zwar das einfache Bier entschieden, in einen untrinkbaren Zustand übergegangen.

Ob die Borsäure auch bei der Sommertemperatur, oder der Würze des einfachen Bieres zugesetzt, gleich erhaltend wirke, bleibt zu versuchen.

Ueber die Einrichtung und den Betrieb der Fabrik für aufgeschlossenen Guano der Herren Ohlendorff und Co. in Hamburg.

Von Demselben.*)

Die Fabrik liegt auf der von einem Canal durchschnittenen Elbinsel Steinwärder, deren Verbindung mit der Stadt durch ein den Tag über unausgesetzt hin und her gehendes kleines Dampfschiff vermittelt wird. Dieselbe ist meist von Arbeitern, Handwerkern und Victualienhändlern bewohnt, sonst mit Schiffswerften, unter denen das Trocken-Dock der Herren Goddefroy und deren Werft für den Bau eiserner Schiffe besonders bemerkenswerth, Spiritus- und Petroleum-Lagern und Fabriken bedeckt, von denen die der Herren Ohlendorff & Co., das erste und grösste derartige Etablissement auf dem Continent, die erste Stelle einnimmt. Weitläufige, massive Gebäude beherbergen die grosse Fabrik, in der die zur Aufschliessung des Guano erforderliche Schwefelsäure erzeugt wird, und zwar wird dieselbe nach drei

*) Als Separatabdruck aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung der Landwirthschaft zu Sondershausen, vom Herrn Verf. erhalten. *H. L.*

Systemen: aus sicilianischem Schwefel und aus Stückkies von der Ruhr und aus Norwegen gewonnen, während gegenwärtig das dritte in Anlage begriffen ist, nach welchem der beim Brechen des Kieses auf der Maschine abfallende Grus oder Schlich verarbeitet werden wird. Die Fabrik erzeugt täglich 500 Ctr. Säure, auf 66° B. berechnet, nur für eignen Gebrauch, und ist auch diese Anlage wohl die grösste der Art auf dem Continent. Die Salpetersäure wird in einer Nebenabtheilung des Gebäudes aus Chili-Salpeter dargestellt. Durch ein System von durch Dampfkraft bewegten Reinigungsmaschinen, Mahlwerken, Durchschlägen und Sieben wird der rohe Guano von Steinen befreit und in den zur Aufschliessung erforderlichen pulverigen Zustand gebracht und erfolgt die Aufschliessung desselben in Bleikesseln. Das durch diese Operation wieder consistent gewordene Fabrikat wird durch Paternosterwerke in einen Raum gefördert, wo dasselbe, durch Maschinen zerkleinert, ein System von Sieben zu passiren hat, aus denen dasselbe in der käuflichen Form hervorgeht und durch mit Dampf betriebene Schöpfwerke in die für diesen Zweck eigens gefertigten Säcke gelangt. Zwischen 2- und 300 gut gelohnte Arbeiter sind in der Fabrik in rühriger und ebenmässiger Haltung beschäftigt und leidet deren Gesundheit weder durch den unvermeidlichen Staub noch durch die ammoniakalischen Dünste, welche in der Fabrik und den Lagerräumen vorherrschen. Das ganze Etablissement steht unter der technisch-wissenschaftlichen Leitung des Herrn Dr. Rube, eines Schülers des Hofrath Bunsen in Heidelberg, und früheren Lehrers an der Bergakademie in Freiberg, und hat derselbe auch ein mit allen Erfordernissen ausgestattetes chemisches Laboratorium zur Verfügung.

Das Grossartigste der Anlage sind aber die colossalen Vorräthe an rohem und aufgeschlossenen Guano, welche in hallenartigen, mit englischem Theerfilz bedeckten, in Holzconstruction hergestellten Räumen lagern. Hunderttausende von Centnern sind hier in Säcken symmetrisch aufgestapelt, eine jede Schiffsladung für sich. Das grösste, im Bau noch nicht

vollendete, bei dem Besuche des Referenten aber schon fast bis zu einem Drittheil des Raumes belegte Lagerhaus, 470 Fuss lang und 350 Fuss tief, hat Raum für eine Million zweimalhundert fünfundzwanzig Tausend Sack, und waren dort in einer Höhe von 40 Fuss 56 Säcke übereinander geschichtet. Bei diesen enormen Vorräthen erscheint die Besorgniss, dass der Vorrath an brauchbarem Guano demnächst zu Ende gehen werde, vorläufig nicht gerechtfertigt, dagegen die Angabe, dass die Firma in einer Woche schon 75000 Pfd. Sterl. Fracht für Guano gezahlt habe, wohl glaublich. Zu der Zeit, als Referent die Fabrik besuchte, löschten drei für dieselbe mit Guano beladene Dreimaster ihre Fracht.

Die Fabrik schliesst jetzt Ballestos-Guano auf und ist bei der Güte desselben in den Stand gesetzt, die Garantie für Stickstoff auf 9 bis 10 Procent zu erhöhen. Nachdem im vergangenen Herbst die Guano-Vorräthe der Chinchas-Inseln zur Neige gingen, begann man die Guanape- und Ballestos-Inseln anzubrechen und den Ertrag nach Europa zu bringen; die letzten Reste des Chincha-Guano, so wie die Decke des Guano von Guanape und Ballestos hielten aber weniger Stickstoff, ausserdem waren sie mit variabeln Mengen von Steinen und Sand gemengt, so dass die Fabrik in ihrem Circular vom 22. Januar die Garantie des Stickstoffs auf 8 Procent zu reduciren gezwungen war. Als man aber weiter in die Guanolager eindrang, wurde der Guano immer besser und im September konnte die Garantie wieder auf 9—10 Procent erhöht werden, eine Garantie, welche die Fabrik nicht nur eingehalten hat, sondern es wird von derselben meistens Waare mit über 10 Procent Stickstoff abgesetzt.

Schliesslich sei noch auf ein eigenthümliches Zusammentreffen hingewiesen, dass in derselben Stadt Hamburg, aus welcher Jahr aus, Jahr ein Millionen Centner Auswurfsstoffe durch Canalisation in die Elbe gelangen, deren das Fahrwasser derselben verflachende Sinkstoffe fortwährend durch kostspielige Dampfbaggerei aus demselben entfernt werden

müssen, dass in derselben Stadt der Stickstoff, welcher derselben aus weiten Fernen überseeisch zugeführt worden, für die Landwirthschaft des europäischen Continents nutzbar gemacht wird. Der Baggerschlamm aus der Elbe wird auf den verschiedenen Elbinseln niedergelegt und dort zwar einen fruchtbaren Vegetationsboden, aber daneben einen Heerd von verderblichen Einwirkungen auf menschliche Wohnungen bilden.

Raupenvertilgende Mittel.

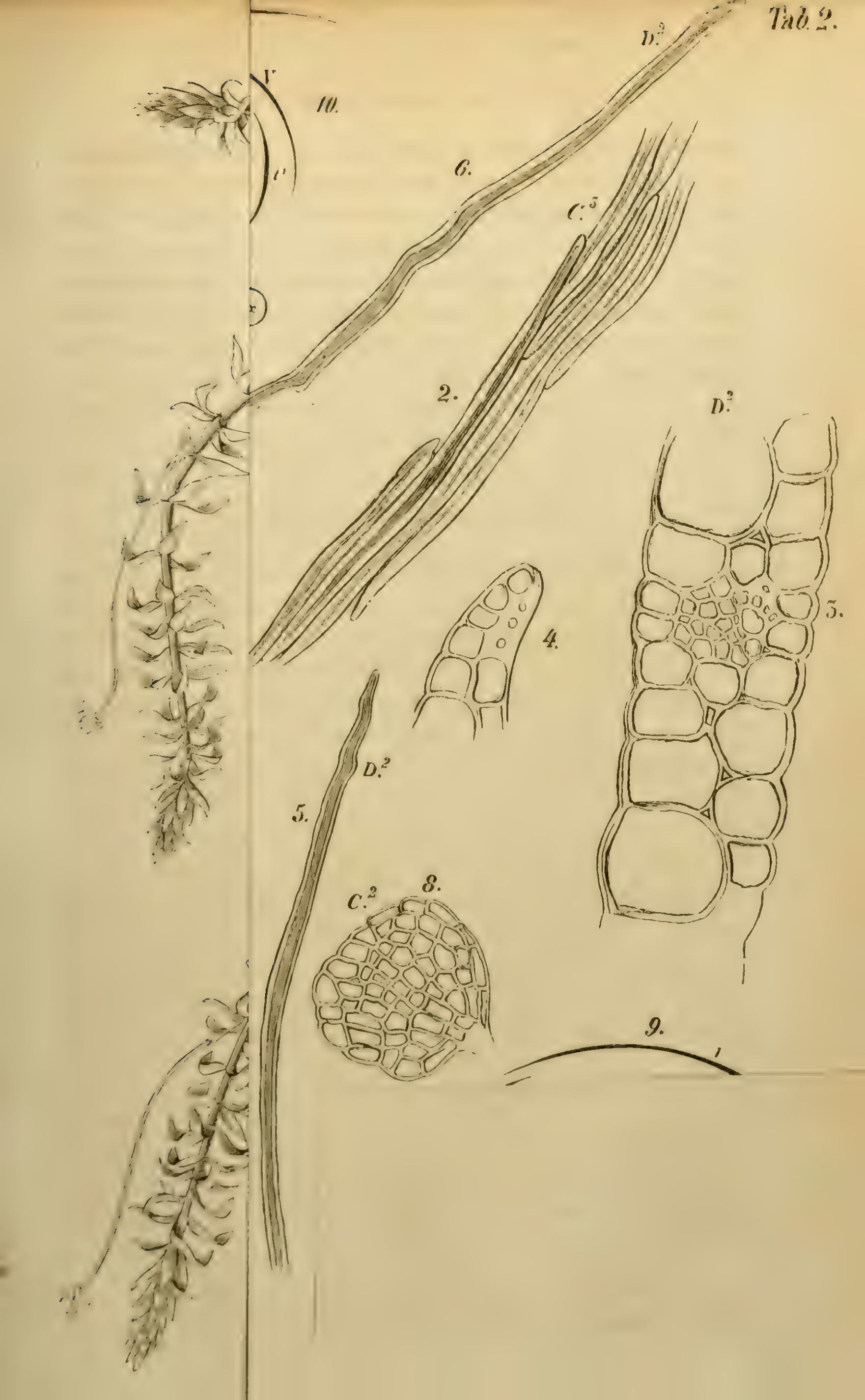
Eine Mischung von Kohlenstaub, Kochsalz und Abfall-Schwefel; sie wird am besten vor Regen auf das frischgepflügte Land gestreut.

(W. E. Gedge, London; patentirt für Grossbritannien und Irland für A. Lainé, Beaunay, Frankreich. Siehe Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin vom 11. März 1872, Nr. 4. S. 163.).

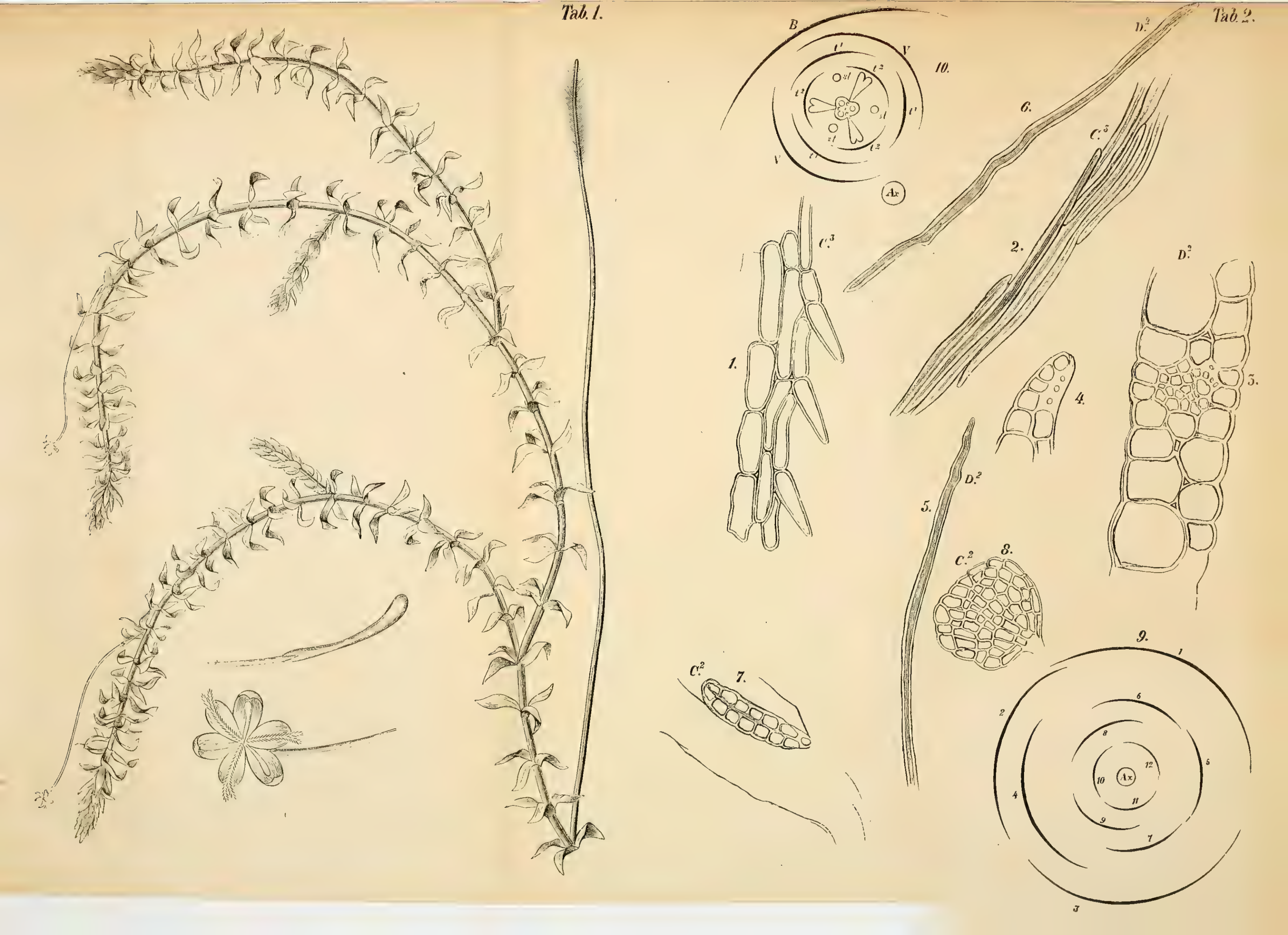
H. L.

Nach Apotheker Dr. Schmidt in Edenkoben werden die Bäume von Raupen befreit durch Bespritzen derselben mit einer Auflösung von Schwefelleber (Schwefelkalium) in 500 Theilen Wasser; den Bäumen schadet diese Lösung nichts, aber die Raupen gehen dadurch zugrunde. (Apoth. Dr. Schmidt, wie vertreibt man den Heu- und Sauerwurm? Neustadt an d. Hardt, 1871.).

H. L.



Tab. 2.
D.2
10.
6.
C.3
2.
D.2
3.
4.
D.2
5.
C.2
8.
9.



Tab. 1.
Tab. 2.
1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.

III. Botanik.

Ueber die sogenannte „Wasserpest“ (Elodea canadensis Casp.)

(Mit 2 Tafeln.)

Von Paul Horn, Apotheker in Waren.

Wohl keine Pflanze hat in den letzten Jahren die allgemeine Aufmerksamkeit in einem solchen Grade in Anspruch genommen, als Elodea canadensis Casp., da sie, mit ungeheurer Schnelligkeit sich in Kanälen, Flüssen und Seen verbreitend, oft der Schifffahrt und der Fischerei wesentliche Hindernisse bereitete und grosse Summen für ihre Vertreibung in Anspruch nahm. Aus diesem Grunde ist sie bereits unter dem deutschen Namen „Wasserpest“ der Gegenstand vieler Abhandlungen gewesen und wenngleich in botanischer Beziehung die mustergültige und erschöpfende Arbeit des Prof. Caspary in den Pringsheim'schen Jahrbüchern von 1858 alles Wesentliche über diesen neuen Bürger der norddeutschen Gewässer, denn das ist die Elodea bereits geworden, brachte, so dürfte grade das Archiv über die so oftgenannte Pflanze seinen Lesern noch ein genaueres Referat schulden, zumal diese Pflanze ihren Verbreitungsbezirk alljährlich zu erweitern scheint. Auch in den Mecklenburgischen Seen ist sie bereits eingebürgert und habe ich seit 1868 dieselbe genauer zu beobachten Gelegenheit gehabt. In Nachfolgendem übergebe ich das Resultat meiner Studien und Beobachtungen, mit der Bitte um wohlwollende Aufnahme den Lesern des Archivs.

Ursprünglich in Nord-Amerika einheimisch, wurde die Elodea canadensis zuerst in der Flora boreali-americana des jüngeren Michaux 1803 aufgeführt, jedoch war sie

bereits von Richard mit dem Namen Elodea canadensis versehen, und zwar rechnen sie Michaux und Richard zur Triandria Monogynia L. Dieser Charakter der Dreimännigkeit und des Hermaphroditismus wird von Humboldt und Bonpland bei Beschreibung der Elodea granatensis bestätigt.

Pursh stellte 1814 eine Hypericineen-Gattung unter dem Namen Elodea auf und nannte unsere Gattung Elodea Richard „Serpicula." Dieser Name war aber bereits einer anderen Gattung zugetheilt und aus diesem Grunde taufte Nuttal die Pflanze in „Udora" um, gab aber nicht den Gattungscharakter von Elodea Richard an, sondern den von Anacharis Richard, der in Neunmännigkeit und Diöcismus besteht und behauptet die Identität beider Gattungen, ohne dafür den geringsten Beweis beizubringen. Der Gattungsname Udora Nuttal wurde von Babington und Planchon eingezogen, da Richard lange vor Nuttal dasselbe Genus Anacharis benannte. Nuttal schlossen sich aber in der Behauptung der Identität der dreimännigen Hermaphroditen Elodea Richard und der neunmännigen diöcischen Anacharis C. Sprengel, Beck und Hooker an und vermehrte Sprengel die Verwirrung noch dadurch, dass er die indische Serpicula verticillata (L). Roxb. Willd. mit Udora canadensis Nuttal und Elodea canadensis Mich., Elodea granatensis H. et B. und Elodea orinoccensis Richard zusammen warf und diese Art Udora verticillata Sprengel nannte. Endlicher, Meissner und Martius, wie auch Chatin übertrugen den Richard'schen Charakter der Gattung Elodea, Dreimännigkeit und Hermaphroditismus auf die Gattung Udora Nuttal und finden wir nun bei diesen Anacharis Richard und Udora Nuttal als verschiedene Genera. Planchon suchte die Verwirrung dadurch zu heben, dass er der Gattung Udora Endl. et Meissner den neuen Namen Apalanche gab. Der erste, der Beweise für die Zusammengehörigkeit der Gattungen Elodea und Anacharis Richard beizubringen suchte, war Torrey. Nach ihm haben die männlichen, stiellosen Blüthen neun Staubgefässe und lösen sich zur Zeit der Reife

ab, um das Geschäft der Befruchtung zu vollziehen. Die Hermaphroditen-Blüthen haben meist drei, aber auch fünf, sechs und mehr gelbe, sitzende Stamina mit oblongen Antheren. Weibliche Blüthen ohne Antheren scheint er nicht gesehen zu haben. Die Stigmata beschreibt er als mehr oder weniger tief zweilappig und roth gefärbt.

Durch die obengenannten Verwechslungen ist in die Nomenclatur dieser Pflanze eine heillose Verwirrung gebracht worden, so dass wir auch in Koch's Synopsis unter dem Namen Udora Nuttal die verschiedensten Pflanzen vereinigt finden. Erst durch die Abhandlung des Prof. Caspary über die Hydrilleen kam Licht in diese gelehrte Finsterniss und that derselbe durch umfängliche Untersuchungen der verschiedensten Originalexemplare auf das Ueberzeugendste die Zusammengehörigkeit der Elodea und Anacharis Richard dar, wie er auch die Identität der zuerst in England gefundenen Anacharis Alsinastrum Babingt. mit den ersteren erwies, welche Pflanzen nun die Elodea canadensis Casp. darstellen.

Die erste Auffindung dieser Pflanze in Europa fällt in das Jahr 1836, wo ein Gärtner John New dieselbe in einem Teiche bei Warringtown in Irland entdeckte und zwar nach Auspflanzung einiger exotischer Wassergewächse. Sie vernothwendigte durch ihr schnelles Wachsthum mehrfache Auskrautungen schon während des Sommers. Darauf fand sie Dr. Johnston am 3. August 1842 im See von Dunse-Castle in Berwickshire in Schottland und schickte sie blüthenlos an Babington. Um dieselbe Zeit wurde sie auch in Irland von David Moore in einem Teich in Booterstown bei Dublin gefunden und in den botanischen Garten verpflanzt. 1847 wurde die Pflanze weit entfernt von den ersten Fundorten im mittleren England in Leicestershire und zwar mit weiblichen Blüthen durch Miss Mary Kirby entdeckt. 1848 lieferte Babington die Beschreibung der Pflanze und nannte sie Anacharis Alsinastrum. Babington glaubte, dass die Pflanze in England heimisch sei, zumal sich die Fundorte häuften, obgleich schon der Umstand ihn hätte

bedenklich machen können, dass es bis dahin nur gelungen war, seine Anacharis in weiblichen Exemplaren zu finden. Später entschied auch er sich für die Ansicht, dass dieselbe von Nord-Amerika und zwar mit Rhizomen von Nymphaea odorata eingeschleppt sei, wenigstens wurde sie zuerst nach Auspflanzung solcher direct von Canada bezogener Rhizome in dem Teiche von Leigh-Park in Hampshire beobachtet. Nach dieser Zeit breitete sich die Pflanze, dem Wasserlauf folgend, in ungeheurer Menge in England aus, so dass sie sehr wesentliche Verkehrsstörungen in Flüssen und Kanälen hervorrief.

Die starke Vermehrung der Elodea unter günstigen Wachsthumsbedingungen ist Anlass geworden, ihr erstes Auftreten in England mit einer mythenartigen Erzählung auszustatten, die ich hier mittheilen will. Dieser Erzählung nach soll ein Geistlicher Mr. R i v e r s T o p p e r, Vicar zu Sticton, der sich mit Kultur exotischer Wassergewächse befasste, die Pflanze von einem überseeischen Tauschfreund unter dem Namen G r o w f o r e v v a a q u a t i l i s in einem Wurzelexemplar zugeschickt erhalten haben. Schon während der Reise hatte die Pflanze das ganze Gefäss, in welchem sie untergebracht war, vollständig ausgefüllt. In das für sie bestimmte Bassin gebracht, füllte sie aber auch dieses bald aus, alle anderen Pflanzen vernichtend, und trotz der grössten Sorgfalt und Mühe gelang es dem entsetzten Gärtner nicht, die Pflanze zu vertilgen; denn am Morgen waren die gesäuberten Stellen des vorigen Tages wieder gefüllt. Aber nicht genug, dass sie in den Teichen des Blumenfreundes nicht zu bewältigen war, sie ging durch einen Abzugscanal des Bassins auch in den Fluss und füllte diesen aus, Wände von solcher Mächtigkeit und Dichtigkeit bildend, dass das Wasser aufgestaut wurde. In Folge der hierdurch entstehenden Verkehrsstörungen wurden die Sticton Schifffahrtscompagnie und die Müllerassociation klagbar gegen den Vicar und nur durch den Umstand, dass für solche Schädigung durch Pflanzen kein Gesetz existirte, entging er der Verurtheilung. Aber die Royal Botanical Society knüpfte sein Gedächtniss dadurch an

diese Pflanze, dass dieselbe den Namen Topperaria pestifera erhielt, bis sich die Identität mit der Elodea herausstellte. In Holland und Belgien und der Mark Brandenburg trat die Elodea fast zu gleicher Zeit auf.

Prof. Scheidweiler hatte 1858 lebende Pflanzen aus England kommen lassen und dieselben in einen Wasserpfuhl bei Ledeberg ausgepflanzt. 1860 beobachtete sie Prof. Oudemanns in der Nähe von Utrecht und in demselben Jahre fand sie ein Untergärtner des Universitätsgartens Louis Bossärts in einer Lehmgrube bei Pauwken unweit Gent. 1862 entdeckte sie Prof. Crepin bei Gent und Dr. Westendorp und Capt. Lenaers bei Termonde in Ostfriesland. Jetzt ist die Pflanze in Holland und Belgien weit verbreitet.

In den botanischen Garten zu Berlin gelangte Elodea 1852 direct von England durch Herrn E. T. Bennet Esq. Zuerst in Kübeln gezogen, gelangte sie nicht zur Blüthe und wurde in Folge dessen 1857 ins Freie in einen Teich gebracht, überdauerte auch den Winter 1857—58 sehr gut und blühte von August bis September 1858 reichlich, vermehrte sich aber in den Kanälen des Gartens so sehr, dass sie schon 1860 als sehr unbequemes Unkraut betrachtet wurde. Der Obergärtner der Augustin'schen Gärtnerei an der Wildpark-Station bei Potsdam führte sie Ende der fünfziger Jahre in das dortige Aquarium über. Bald darauf tauchte sie in den Gewässern von Charlottenhof in grosser Menge auf. Auf welche Weise sie aber dorthin gelangte, hat mit Sicherheit nicht festgestellt werden können. 1859 fand Herr Lehrer Boss sie in der Havel bei Sanssouci. 1860 wurde sie vom Kantor Buchholz in Neustadt beim alten Wasserfall, 1863 von Dr. Hegelmaier bei Werder und im Glindower See gefunden. 1866 waren der Tegeler See, der Schwilow- und der Plauen'sche See bereits damit angefüllt und reichte sie in der Havel vom Tegeler See bis nach Havelberg. 1869 tauchte sie auch in den Templiner und Lychener Gewässern, wie auch im Ueckersee bei Prenzlow auf. 1866 und 1867 wurde sie zuerst im

Damm'schen See bei Stettin und 1869 vereinzelt in der Oder und Diwenow gefunden.

Von dem Hamburger botanischen Garten, wo sie 1860 angepflanzt war, gelangte sie in den Stadtgraben und von dort ins Alsterbassin, wo sie in ungeheurer Menge auftrat und immense Summen für ihre Vertreibung aufgewendet wurden. Am 16. Mai 1866 wurde sie im Harburger Hafen entdeckt und diese Thatsache, sowie auch die Beschreibung der Pflanze und der weiblichen Blüthe von einem Herrn T. im Hannöver'schen Courier veröffentlicht. Die Bunzlauer Pharmaceutische Zeitung vom 8. August 1866 theilte diesen Artikel mit; die einzige Beschreibung der Pflanze, soviel mir bekannt, welche in pharmaceutischen Journalen erschienen ist. Bei Dömitz wurde sie von Dr. Fiedler 1864 oder 1865 in der Elbe entdeckt. In der Müritz fand Gymnasiallehrer Struck sie 1868 und scheint es fast, als ob sie in die Müritz von der Havel aus gelangt sei, während sie sich in der Unterelbe stromaufwärts von Hamburg aus verbreitet habe. Im Schweriner See wurde sie durch Brockmüller 1871 entdeckt.

Ausserdem wurde noch das vereinzelte Vorkommen bei Leipzig durch Auerswald 1861 beobachtet und ist sie hier wohl mit Sicherheit aus dem botanischen Garten ausgewandert. Auerswald widmete der Elodea in der 2. Auflage seiner botanischen Unterhaltungen von 1863 pag. 287 eine Unterhaltung und bildete sie auf der 37. Tafel ab.

Ueber die Verbreitung in den schlesischen Gewässern habe ich nichts Näheres erfahren.

Die Elodea canadensis Casp. gehört der kleinen monocotylen Familie der Hydrocharideae Rich. an, die durch ihren Blüthenbau den Alismaceen und Juncagineen, durch ihre anatomische Structur den Najadeen verwandt ist. Diese Familie gliedert sich in drei Tribus Hydrilleae Casp. (Anacharideae Endl.), Vallisnerieen und Stratioideen. Unsere Elodea reiht sich der ersten Tribus ein. Im Linné'schen System würde sie, nachdem durch Caspary ihr Herm-

aphroditismus und Diöcismus festgestellt ist, in der Polygamia Trioecia unterzubringen sein.

In den europäischen Gewässern sind bis jetzt nur diöcische und zwar nur weibliche Exemplare beobachtet worden. Diese wachsen in sehr dichten Rasen an nicht zu tiefen, ruhigen Uferstellen von 1 bis $1^1/_2$ Meter Tiefe und senden ihre langen, fadenförmigen, bräunlich gefärbten Adventivwurzeln in die oberen, modrigen Schichten des kalkhaltigen Bodens. Die Vermehrung der Individuen geschieht nur auf vegetativem Wege durch Sprossbildung und zwar in erstaunlicher Menge, da jedes mit einer lebensfähigen Knospe versehene Stück sich leicht bewurzelt, um bald selbst wieder neue Individuen zu erzeugen. Es entstehen so oft Wände von ungeheurer Mächtigkeit, die in engen Kanälen das Wasser förmlich aufzustauen vermögen. Der fadenförmige, drehrunde, ästige Stengel erreicht nach meinen Messungen die Länge von 40 bis 50 Centimeter, vermag jedoch durch die in den Blattachseln erzeugten Sprosse sich fast zu jeder beliebigen Länge auszudehnen, meistens aber stirbt er, während er an der Spitze fortwächst, am hinteren Ende ab. Das zierliche, fluthende Kraut erreicht die Oberfläche des Wassers und bildet förmliche Wiesen. Gegen Ende des Herbstes hört natürlich die Vermehrung nach und nach auf und sinken die Stengel zu Boden, die Blätter abwerfend, und nur einige Achselknospen, die sich jedoch nicht von den gewöhnlichen unterscheiden, überdauern den Winter unter dem Eise, um im Frühling von Neuem auszutreiben. In einzelnen Jahren sah ich übrigens unter dem Eise kleine Pflanzen in grosser Menge, von denen ich bis jetzt keine genauer untersuchte.

Dicht unter der kegelförmigen Stammspitze entstehen die länglich ovalen, zungenförmigen, mit sehr kleinen einzelligen Sägezähnen versehenen, tiefgrünen Blätter, als kleine ovale Wülstchen, je drei auf gleicher Höhe und zwar in alternirenden Wirteln. Man erkennt demgemäss sechs senkrechte Blattzeilen am Stamm. Zwischen Stengel und Blatt finden wir in der oberen Region des Sprosses die so interessanten, durch Prof. Caspary entdeckten stipulae intrafoliaceae,

die wegen ihrer grossen Hinfälligkeit aber an den entwickelten Blättern nicht mehr aufgefunden werden können und desshalb leicht zu übersehen sind. Durch die Form dieser Organe sind Elodea und Hydrilla, wenn man alle anderen Merkmale nicht benutzen will, auf das Bestimmteste zu unterscheiden. Bei Elodea sind sie nemlich oval bis kreisrund und ganzrandig, höchstens wenig buchtig, während sie bei Hydrilla länglich lanzettlich am Rande durch sehr lange Papillen gefranzt sind. In der Achsel der Blätter entstehen die jungen Laubsprosse von zwei deltoidischen Vorblättchen umschlossen, von denen das untere die ganz junge Knospe am Grunde fast umfasst und nur die Rückseite des zweiten Vorblattes etwas frei lässt. Die beiden Vorblätter stehen fast niemals vollständig rechts und links zum Tragblatt, sondern meistens etwas gedreht. Oberhalb des Tragblattes, aber etwas seitwärts von ihm entspringt aus dem Stamm häufig eine Adventivwurzel. Von den drei Blättern eines Wirtels finden wir nur in der Achsel eines eine Knospe. Eines der Vorblätter dieser Knospe zeigt meist ebenfalls die Anlage eines jungen Sprosses zweiter Ordnung und findet man bei weiter entwickelten Exemplaren auch Knospen dritter und vierter Ordnung in den Achseln der entsprechenden Knospendeckblätter, so dass in einer Blattachsel förmliche Knospenhaufen vereinigt stehen können. Durch das Auftreten der Blüthe kommt in die regelmässigen dreigliedrigen Blattwirtel aber in so ferne eine Unterbrechung, als die Blüthenknospen ausnahmelos, soviel ich beobachten konnte, ihr Tragblatt an den nächst unteren Wirtel hinandrängen, so dass also der blüthentragende Wirtel scheinbar zweigliederig ist, während das fertile Wirtelblatt den nächstfolgenden Wirtel scheinbar viergliederig macht. Dies Verhältniss ist z. B. in der oben citirten Zeichnung der Botanischen Unterhaltungen von Auerswald durchaus unrichtig dargestellt und bei den Beschreibungen, die mir bekannt geworden, vielfach nicht beachtet. Vielleicht wird durch ähnliche Ursachen, wie sie das Auftreten der Blüthenknospe in den Blattachseln erzeugt, das Entstehen der mitunter vorkommenden viergliedrigen Wirtel erklärlich, wie

auch ich solche, wenn auch selten zu beobachten Gelegenheit hatte. Die ersten viergliederigen Wirtel sah ich im October 1870 und fand an einem genauer untersuchten Exemplar zwölf viergliedrige Wirtel, während der Stamm unterhalb derselben, wie auch oberhalb an der Stammspitze regelmässig dreigliederige Wirtel zeigte. Uebrigens gingen die dreigliedrigen in die viergliedrigen und diese wieder in die dreigliedrigen Wirtel ohne alle Vermittelung über. Unter den zwölf Wirteln hatte einer eine Blüthe entwickelt und war scheinbar dreigliedrig, während sein viertes die Blüthe tragendes Blatt an den nächst unteren Wirtel hinangerückt war, so dass dieser scheinbar fünfgliederig war. Es sind mir mehrfach Unregelmässigkeiten in der geschilderten Anordnung der Wirtel begegnet, ohne dass ich eine gewisse Gesetzmässigkeit dabei entdecken konnte. So sieht man die Anordnung der Blätter eines Wirtels mitunter schraubig werden und findet zwischen regelrecht stehenden Wirteln öfter ein einzeln stehendes Blatt.

Unter anderen fand ich in fünf aufeinander folgenden Wirteln folgende Anordnung.*) In dem ersten Wirtel deckte das erste Blatt das zweite mit dem linken Rande, das dritte Blatt stand wie bei einem regelrechten Wirtel zwischen dem ersten und zweiten. Der zweite Wirtel war nur durch das vierte Blatt angedeutet, welches an der regelmässigen Stelle zwischen dem zweiten und dritten Blatt des ersten Wirtels stand. Darauf folgte der dritte Wirtel mit drei Blättern, von denen das erste Blatt (fünfte der ganzen Folge) dem vierten grade gegenüberstand und mit beiden Rändern das sechste und siebente Blatt deckte, so dass ihm gegenüber der Raum für ein viertes Blatt dieses Wirtels freigelassen war. Der vierte Wirtel wurde vom achten und neunten Blatt gebildet, die an der regelrechten Stelle standen und fehlte diesem Wirtel nur das zehnte Blatt. Der darauf folgende Wirtel war dreigliederig, durchaus regelmässig. Die bei den Zweigen vorhandenen Vorblätter finden sich auch an den Blüthen als

*) Siehe Fig. 9. Tab. 2.

zweizähnige Blüthenscheide, wenigstens stehen die beiden Zähne derselben zu dem sie tragenden Blatt ganz ebenso, als die Vorblätter der Laubsprosse zu ihrem Tragblatt.

Die Blüthe ist sitzend, durchaus trimer gebaut. Sechs Perigonblätter umgeben sie, von denen die drei äusseren, bräunlich roth gefärbten, kaputzenförmig an der Spitze eingezogen sind und derber kelchartig erscheinen. Hierauf folgt der zweite Wirtel, gebildet aus drei röthlichweissen, ovalen, blumenblattartigen Perigonblättern, die mit dem voraufgehenden und folgenden Wirtel alterniren. Dieser letztere besteht aus drei kleinen, weisslichen, linealen Körperchen, jedenfalls Staminodien. Mit diesen wechselnd, also vor den blumenblattartigen Perigonblättern stehend, sehen wir die drei-, sehr häufig zweilappigen, rothgefärbten, mit reichlichen Papillen bedeckten Narben, welche, sich abwärts biegend, den Perigonblättern des zweiten Kreises sich fest anlegen, während die kelchartigen des äusseren Kreises aufgerichtet stehen. Die bereits von Torrey angeführte Thatsache, dass die Narben tief zweispaltig seien, wurde von Caspary nach dem von ihm untersuchten Material in der Arbeit über die Hydrilleen bezweifelt, jedoch hat auch Caspary bereits in dem Abdruck aus den Verhandlungen der 35. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte „über das Vorkommen der Hydrilla verticillata Casp. in Preussen und Pommern“ in der Anmerkung pag. 297 diese Beobachtung bestätigen können. Die ziemlich lange, fadenförmige, rothbräunliche Blüthenröhre wird bis fast auf ein Drittel ihrer Länge von den vorhin erwähnten, scheidenartig verwachsenen Vorblättern umschlossen. Am Grunde umschliessen dieselben den Fruchtknoten ziemlich eng, nach oben bilden sie eine urnenförmige Erweiterung, um sich mit den Spitzen beider Zähne wieder eng an die Röhre anzuschliessen. Im Grunde dieser Scheide, in der Blattachsel des Tragblattes, finden wir das dreigliedrige Ovarium mit 3 Placenten, von denen jede, nach meinen Beobachtungen ein orthotropes, zweihäutiges Eichen trägt. Häufig sind aber nur zwei Narben vorhanden und fand ich in diesen Fällen meistens zwei, mehrmals aber auch vier

orthotrope Eier an den entsprechenden Placenten. Bei den dreinarbigen sah ich bis jetzt niemals zwei ovale an einer Placenta. Die auf der Oberfläche des Wassers schwimmende, flach ausgebreitete Blumenkrone zeigt einen Durchmesser von circa 5 MM., die Blüthenröhre von 0,5 MM. und am Grunde des Ovarium von 2 MM. Bei diesem geringen Durchmesser der Blüthenröhre überrascht die Länge derselben, welche zwischen 50 bis 70 MM. schwankt, so dass man bei flüchtiger Beobachtung leicht geneigt ist, dieselbe für den Petiolus anzusehen. Dieser Irrthum findet sich auch wirklich in der Beschreibung jenes Herrn T. in Harburg, vergleiche Pharmaceutische Zeitung Nr. 63 vom 8. August 1866 pag. 293. Die Länge der Blüthenscheide bewegt sich zwischen 15 — 17 MM. Die Stellung der Blüthe zum Tragblatt anlangend, fand ich, dass die beiden hinteren Ecken des auf dem Querschnitt dreieckig erscheinenden Fruchtknotens dem Stamme zugekehrt sind, während die dritte dem Tragblatt zugewendet ist. Die Narben liegen umgekehrt, zwei Narben nach vorne dem Tragblatt zu, die dritte nach hinten dem Stamme zugekehrt.

Auffällig bei diesem sonst regelrechten, monocotylen Blüthenbau erscheint mir die Stellung der Narben oder vielmehr der ihnen entsprechenden Carpellarblätter, da diese wie bei den Irideen nicht vor den blumenblattartigen Perigonblättern, sondern vor denen des ersten Kreises stehen sollten, um den verloren gegangenen zweiten Staubblattwinkel zu markiren.

Der ästige, fadenförmige, drehrunde Stengel hat ein bis zwei Millimeter im Durchmesser und schwankt die Länge der Internodien von den kaum messbaren der Spitze bis zu 20 MM. Auf dem Querschnitt erkennt man den in der Mitte liegenden Fibrovasalstrang. Eine bemerkbar von dem Grundgewebe sich abhebende Rindenschicht findet sich nicht, wohl aber sowohl am Stamm als auch den Blättern eine ziemlich dünne Cuticula. In der Mitte des Fibrovasalstranges bemerkt man einen Kanal, im späteren Alter mit bräunlicher Flüssigkeit erfüllt. Das Grundgewebe zeigt mehre in einen Ring ge-

ordnete, lufttührende Kanäle, meistens 5, mitunter auch mehr. An den Knoten des Stammes wird das Gewebe dichter.

Die Bemerkung, dass der anatomische Bau des Stammes sich nicht weit von dem der Laubmoose entfernt, ist in so ferne allerdings gerechtfertigt, als man im fertigen Stamme keine weitergehende Differenzirung des Gewebes wahrnimmt. Derselbe baut sich nemlich aus länglichen, parenchymatisch aneinanderschliessenden Zellen auf, die nur in der Nähe der Knoten kürzer werden. Die Knoten selbst bestehen aus zwei bis drei Reihen fast runder, stärker verdickter Zellen. Die Zellen des Umfangs enthalten ziemlich viel Chlorophyll. Der fertige Fibrovasalstrang besteht ebenfalls aus langgestreckten, parenchymatisch aneinander schliessenden Zellen, die nur noch bedeutend geringeren Durchmesser zeigen, als die des Grundgewebes und deren Querwände etwas schräg gestellt sind. Gefässe finden sich in dem fertigen Fibrovasalstrang nicht, wohl aber, wie dies Caspary zuerst beobachtete, in der jungen Stammspitze ein in der Mitte liegendes, ringförmig verdicktes Gefäss, welches in den Knoten nach der Ansatzstelle der Blätter je ein Gefäss entsendet. Diese Gefässe, häufiger spiralförmig verdickt, sieht man weit leichter, als das centrale Gefäss; selbst noch in sehr weit von der Spitze gelegenen Knoten erkannte ich dieselben. In den Fibrovasalstrang des entsprechenden Blattes sah ich dasselbe übrigens nie eintreten. Das Gefäss des Stammes wird später resorbirt und stellt den vorhin erwähnten mittleren Kanal dar. Der Fibrovasalstrang ist von einer Reihe eigenthümlich gebildeter Zellen umgeben, die auf ihren seitlich aneinanderschliessenden Querwänden scheinbar einen Spalt erkennen lassen. Bei schräggeführten Querschnitten erkennt man aber eine Reihe parallellaufender Poren auf diesen Wandungen. Diese früher von Schleiden Kernscheide (Schld. Botanik Bd. II. S. 144) benannte Zellschicht benennt Caspary passender Schutzscheide. (Pringsheim's Jahrbücher Bd. 1 p. 442.).

Gegen den Herbst hin findet man das ganze Gewebe mit Ausnahme des Fibrovasalstranges mit Stärke erfüllt. Die Körnchen sind meistens, von der Fläche gesehen, kreis-

rund, von der Seite gesehen, fast halbkreisförmig, also paukenförmig. Mitunter findet man auch wohl zwei mit den flachen Seiten zusammengelagert, so dass sie dadurch kugelig erscheinen. Eine Differenzirung in Schichten verschiedener Dichtigkeit vermochte ich nicht nachzuweisen.

Die Blätter, nach ihrer äusseren Form oben beschrieben, bestehen aus zwei Zelllagen. Die Oberseite wird aus fast kubischen, reichlich mit Chlorophyll erfüllten Zellen gebildet, während die Unterseite mehr längliche, quadratische, ebenfalls chlorophyllreiche Zellen zeigt.

Der Querschnitt des Blattes zeigt nun diese obere Zelllage in drei bis vier engere Zellreihen nach dem Rande zu übergehend, deren äusserste die kleinen, an der Spitze des Blattes zuerst auftretenden einzelligen Sägezähne aussendet. An älteren Blättern sind sie gewöhnlich bräunlich gefärbt. Unter diesen Zellreihen finden wir an der Unterseite drei nebeneinanderliegende Reihen prosenchymatisch aneinanderschliessender bastfaserartiger Zellen. Diese Zellen wurden von mir 1869 aufgefunden und gezeichnet, jedoch zuerst erwähnt durch Dr. Magnus in seiner Arbeit über Najas. Dieselben zeigen stärker verdickte Wandungen, als die übrigen Zellen des Blattes, sind lang, spindelförmig und übertrifft ihre Länge den Durchmesser um das Zwölf- bis Sechszigfache. Auch an dem stets gefässlosen Fibrovasalstrang der älteren Blätter fand ich an der Unterseite eine Lage solcher Zellen.

In der Achsel der jungen Blätter finden wir die schon oben erwähnten Stipulae, welche aus zwei Zelllagen bestehen und gar kein Chlorophyll enthalten. Sie sind fast kreisrund, bis 0,3 MM. lang und breit.

Die Vorblätter der jungen Zweige zeigen weder eine Mittelrippe, noch die Bastzellen des Randes, ebenfalls auch keine Sägezähne.

Die zu einer zweispaltigen Röhre verwachsenen Vorblätter der Blume bestehen ebenfalls aus zwei Zelllagen und haben je einen Fibrovasalstrang und an der Spitze vier bis

sechs einzellige Sägezähne, entbehren ebenso, wie die Stipulae des Chlorophylls gänzlich.

Aus dem Stengelknoten etwas oberhalb des Blattes, aber nicht in der Blattachsel, sondern seitlich davon entspringen die Adventivwurzeln, deren anatomischer Bau sich nicht viel von dem des fertigen Stammes unterscheidet. Sie wird in dem Gewebe des Knotens zuerst als kleinzelliger, flachkegelförmiger Körper erkannt, an dem die Zellen der Wurzelhaube zuerst unterschieden werden können. Das Gewebe des Knotens wird beim weiteren Wachsen nach auswärts etwas aufgetrieben und endlich von der Wurzel durchbrochen und umgiebt diese wallartig. Die junge, zuerst weissgefärbte Wurzel nimmt in ihrer weiteren Entwickelung eine bräunliche Farbe an und erreicht bei einem Durchmesser von 1 MM. eine Länge von 1 bis $1^1/_2$ Meter. Auf dem Querschnitt erkennen wir den nicht von einer Schutzscheide umgebenen Fibrovasalstrang, der in der Mitte, wie der Fibrovasalstrang des Stammes, den mit brauner Flüssigkeit erfüllten Kanal hat. Ein Gefäss, dem auch dieser seinen Ursprung verdanken mag, vermochte ich selbst in den jüngsten Zuständen nicht nachzuweisen. Auch die luftführenden Kanäle des Grundgewebes fand ich in der Wurzel nicht. Die Wurzelhaube, welche ich auch an ganz alten Exemplaren sah, besteht aus grossen, quadratischen Zellen und zwar von der Spitze der Wurzelhaube bis zur Spitze der eigentlichen Wurzel aus sieben bis neun Zelllagen. Die äusserste Schicht reicht am weitesten an der Wurzel hinauf, doch werden die Zellen an der Seite länglich viereckig. Oberhalb der Wurzelhaube sieht man namentlich bei solchen Wurzeln, die im Schlamm eingebettet waren, reichlich einzellige bis zu 20 MM. Länge heranwachsender Wurzelhaare, die das untere Ende der Wurzel von anhängendem Schlamm schwarz erscheinen lassen und einen förmlichen Schopf darstellen. Ihren Ursprung nehmen diese Wurzelhaare aus der obersten Schicht des Wurzelgewebes und zwar entstehen sie durch das Auswachsen einer Epidermialzelle.

Stärkemehl fand ich in den Wurzeln nur in sehr geringer Menge; namentlich gelang es mir, solches in den Zellen der Wurzelspitze, wo dieselbe mit der Wurzelhaube zusammenhängt, in kleinen Körnchen nachzuweisen. Ich hatte im Novbr. aufgenommene Wurzeln bis Mitte Debr. in stark mit Wasser verdünnter Jodtinctur liegen lassen und von diesen Wurzeln Längsschnitte genommen. —

Was nun endlich den Nutzen und Schaden der vielfach verrufenen „Wasserpest" anlangt, so lässt sich ja allerdings nicht läugnen, dass dieselbe in nicht zu tiefen und nicht zu schnell fliessenden Flüssen und Kanälen dem Verkehr sehr störend werden kann, wie sich das ja beim Spandauer Kanal und im Alsterbassin zeigte. Der Fischerei kann die Pflanze bei sehr massenhaftem Vorkommen ebenfalls momentan hinderlich werden, indess nützt sie dadurch wieder, dass sie der jungen Fischbrut eine gute Zufluchtsstätte bietet und das Wasser klar und rein erhält. Auf diese desinficirende Eigenschaft der Elodea machte zuerst Herr Dr. Schür in einem Artikel der Industrieblätter (Nr. 9 vom 4. März 1869) aufmerksam und kann ich die dort mitgetheilte desinficirende Wirkung bestätigen. Der Tiefwaren, ein ziemlich grosser Landsee, dessen einer Arm theilweise von der Stadt Waren umschlossen wird, nimmt einen Theil der Gossen dieser Stadt in sich auf und verbreitete im Juni bis zum Septbr. hin oft einen sehr unangenehmen Geruch in seiner unmittelbaren Umgebung, am ärgsten war derselbe, während das Wasser blühte d. h. mit Unmassen von Cylindrospermum circinnale Ktz. bedeckt war. Seit die Elodea sich aber an den Ufern angesiedelt hat, wo die meisten Gossen einmünden, ist der üble Geruch noch nicht wieder bemerkt worden. Hiernach dürfte es sich empfehlen, die Pflanze zur Desinfection kleiner Gewässer auszupflanzen, da sie nicht nur den üblen Geruch beseitigt, sondern auch die sonst verloren gehenden Düngstoffe aufspeichert. Auch als Conservirungsmittel der Blutegel ist die Pflanze zu empfehlen, wie das in der Anmerkung

unter dem oben citirten Aufsatz des Herrn Dr. Schür durch Herrn Dr. Jacobson bestätigt wird.

Wo die Pflanze in Folge günstiger Wachsthumsbedingungen überhand zu nehmen scheint, möchte ein Auskrauten mit eisernen Harken, die lange, enggestellte Zähne haben, zu empfehlen sein. Diese Harken haben sich wenigstens bedeutend besser bewährt, als die Sensenketten, da sich vor diesen die sehr zierlichen Pflanzen nur umlegen, um nachher sich wieder aufzurichten und weiter zu wachsen. Die Harken ermöglichen ein fast vollständiges Ausheben aus dem Boden. Das getrocknete Kraut gewährt namentlich auf kalkarmem Boden ein sehr gutes Düngmaterial. In der Nähe des Mecklenburgischen Städtchens Fürstenberg ist die dort in der Havel in grossen Massen vorkommende Pflanze bereits zu diesem Zwecke gewonnen worden. Auch anhaltende starke Bewegung des Wassers lässt die Pflanze nicht zur Entwicklung kommen und wandte man fortwährend hin und herfahrende kleine Dampfer in Hamburg auf dem Alsterbassin zum Offenhalten des Fahrwassers an. Jedoch verschwindet die Pflanze auch theilweise von selbst nach einer Reihe von Jahren, wenn das Wasser für ihre Ernährung zu kalkarm wird.

Nach der auf der agriculturchemischen Versuchsstation zu Dahme ausgeführten Analyse enthält die frisch gewonnene Pflanze in 100 Theilen:

Feuchtigkeit	77,300.
Organische Substanz	17,674.
Kali	0,431.
Natron	0,244.
Kalk	2,600.
Magnesia	0,437.
Eisenoxyd	0,082.
Phosphorsäure	0,142.
Kieselsäure	0,805.
Chlor	0,124.
Sand	0,161.
	100,000.

Hieran ist eine Vergleichung des Düngwerthes der frischen Pflanze und frischen Stallmistes geknüpft, die nachstehend folgt:

enthalten in Pfunden

	20 Centner.	
	Stallmist.	Elodea.
Feuchtigkeit	1500	1546.
Organische Substanz	430	354.
Stickstoff	8 bis 10	8.
Kali	10 bis 20	9.
Kalk	8 bis 12	52.
Magnesia	2 bis 5	9.
Phosphorsäure	3 bis 5	2,8.

Auf Ansuchen des Herrn Dr. Schür führte der Chemiker Herr Dr. Siermann in Stettin eine Analyse der Asche junger frischer Zweige aus, und ergab sich folgende Zusammensetzung derselben in 100 Gewichtstheilen:

Kohlensäure	31,96.
Kieselsäure	10,34.
Schwefelsäure	0,83.
Chlor	1,50.
Kali	6,21.
Natron	4,12.
Kalk	35,39.
Magnesia	7,10.
Eisenoxyd	1,01.
Verlust	1,54.
	100,00.

Jedenfalls steht jetzt soviel fest, dass der dieser Pflanze gewordene deutsche Name „Wasserpest“ übertriebene Vorstellungen von ihrer Schädlichkeit erweckt und kann ich nur dem schon mehrseitig lautgewordenen Wunsche, diese liebliche Pflanze, nach dem Vorgange der Engländer „Wasserthymian“ zu nennen, zustimmen.

Erklärung der Abbildungen.

Taf. 1. Eine Pflanze aus dem Tief-Waren mit vergrösserter Blüthe.

Taf. 2. Fig. 1. Randzellen der Oberseite des Blattes.

Fig. 2. Die prosenchymatischen. faserartigen Randzellen der Blattunterseite.

Fig. 3. Querschnitt aus der Mitte des Blattes mit dem Fibrovasalstrang.

Fig. 4. Querschnitt durch den Rand des Blattes.

Fig. 5 u. 6. Bastartige Fasern aus dem Fibrovasalstrang des Blattes.

Fig. 7. Längsschnitt durch eine Stipula.

Fig. 8. Dieselbe von oben gesehen.

Fig. 9. Grundriss zu der Seite 62 geschilderten Blattfolge.

Fig. 10. Grundriss der Blüthe. Ax. Stamm. B. Tragblatt der Blüthe. V. V. Die beiden zur Scheide verwachsenen Vorblätter der Blüthe. t^1 kelchartige Sepala. t^2 blumenblattartige Sepala. st. Staminodien. C. Die Carpellarblätter mit den entsprechenden Narben.

Fig. 1 u. 2 gezeichnet durch das Zeichenprisma bei 250 M.M. Entfernung, Carl Zeiss Syst. C. Ocular 3.

Fig. 3, 5 u. 6 ebenso mit Syst. D. Ocular 2.

Fig. 7 u. 8 ebenso mit Syst. C. Ocular 2.

Die Mutterpflanze von Radix Galangae minoris

ist nach den Untersuchungen von H. Fletcher Hance die der Alpinia calcarata Roscoe ähnliche Alpinia officinarum Hance; sie ist verschieden von Alpinia chinensis Rosc. Hance fand sie bei einer Excursion nach der Insel Haenan. Nach Daniel Hanbury geschah die Einführung des kleinen Galgants in Europa durch die Araber; der arabische Geograph Khurdadbah (869 — 885 n. Chr.) nennt denselben ein Product Chinas. (Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins, vom 1. März 1872, Nr. 7. S. 168 — 170.)

H. L.

B. Monatsbericht.

I. Chemie, Mineralogie und Geologie.

Geologie des Mont-Cenis.

Die Durchbohrung des Mont-Cenis zählt zu den grossartigsten Werken, die unsere Zeit durch das glückliche Ineinandergreifen von Wissenschaft und Technik geschaffen hat. Durch die Ueberwindung der der Ausführung dieser Unternehmung entgegenstehenden, colossalen Schwierigkeiten sind aber auch die Wege für alle späteren der Art geebnet worden und ward hier auch der Wissenschaft zum erstenmale ein Einblick in den tieferen Schichtenbau der Erdmasse eröffnet, ihr also ein Gebiet erschlossen, das sie nur im Geiste, aber kein Naturforscher mit leiblichem Auge gesehen hatte.

Die grosse Bedeutung, welche der Mont-Cenis-Tunnel auch für die Geologie hat, beruht in der That vor Allem darin, dass dadurch die Gelegenheit geboten wurde, die nach den geognostischen Regeln sich ergebenden Folgerungen an der Wirklichkeit zu erproben. Der Tunnel ist eine horizontale Sondirung, welche, bei einer Länge von 12220 M. ein Schichtensystem von 7000 M. Mächtigkeit erschlossen hat, während die tiefsten vertikalen Bohrungen in Europa kaum 1000 M. betragen. Dadurch gelang es, die Beobachtungen im Inneren mit den an den äusseren Theilen des Berges gemachten zu verbinden, indem man einen geologischen Durchschnitt durch die Axe des Tunnels legen kann. Und hier hat sich die Geologie in der That glänzend bewährt. Mit gerechter Genugthuung durften die Geologen den Arbeitern, welche darüber erstaunt waren, dass die Natur der zu durchbohrenden Gesteine ihnen zum voraus angegeben wurden, sagen: Für das Auge der Wissenschaft sind die Berge durchsichtig. Die geologische Arbeit, welche jetzt

die schönste Bestätigung gefunden hat, wurde von Sismonda im Jahre 1866 publicirt.

Gestützt auf eine sorgfältig ausgewählte Sammlung von Gesteinsstücken der einzelnen durchbohrten Schichten, aus der ganzen Länge des Tunnels, hat jetzt Elie de Beaumont neuerdings ein Bild der geognostischen Beschaffenheit des Mont-Cenis entworfen.

Der geognostische Bau des Mont-Cenis bietet keine grosse Mannigfaltigkeit dar, doch kann man trotz der grossen Einförmigkeit der Zusammensetzung der die verschiedenen Schichten bildenden Gesteine sechs Zonen in dem Schichtencomplex deutlich unterscheiden, nemlich:

1) Die Anthrazit führende Zone, welche in der Richtung des Tunnels 1963,3 M. mächtig ist.

2) Die Zone der Quarzite, die im Tunnel 381,4 M. mächtig ist.

3) Die Kalk-Gyps-Zone, im Tunnel 858 M. mächtig. Das Gestein ist ein krystallinisch-massiger Kalkstein, bald rein, bald schieferig gemengt.

4) Obere Zone der Schiefer-Kalksteine, im Tunnel 2275,2 M. mächtig. Es ist die grösste, aber auch die einförmigste Zone.

5) Mittlere Zone der Schiefer-Kalksteine, im Tunnel 2610 M. mächtig. Hier ist bald der Schiefer, bald der Kalkstein vorherrschend; das Charakteristische dieser Zone ist die Quarzbeimengung, welche beim Lösen des Kalksteins in Salzsäure als Sand zurückbleibt.

6) Untere Zone der Schiefer-Kalksteine. Mit vorherrschendem Kalkstein; im Tunnel 3500 M. mächtig.

Die meisten Zonen gehen allmählig in einander über, so dass keine feste Grenze bestimmt werden kann, doch geht aus den von Elie de Beaumont beigebrachten Einzelnheiten hervor, dass die vom Tunnel durchschnittenen Gesteine, abgesehen von besonderen Eigenthümlichkeiten, doch ein Ganzes bilden und zu einer Formation gehören.

Die Schichten sind im Tunnel bis zu 50° aufgerichtet. Dadurch enstanden Reibungen, deren Spuren man noch oft entdeckt. Die Schichten sind auch öfters wellig gestaut, aber grosse Faltungen des Systems sind nicht vorhanden. Denn obgleich die 6 Zonen einander ähnlich sind, ist die Eigenthümlichkeit jeder einzelnen doch hinreichend ausgeprägt, um sie nicht mit einander zu identificiren.

Um die Mächtigkeit der ganzen Masse kennen zu lernen, braucht man also nur, da eine Faltung des ganzen Systems nicht vorhanden ist, die Mächtigkeit der einzelnen Schichten zusammenzuzählen und findet man auf diese Weise, dass das Schichtensystem, der Länge von 12200 M. des schräg hindurchsetzenden Tunnels entsprechend, eine directe Mächtigkeit von mindestens 6990,8 M. hat, dieselbe muss aber, da auf beiden Ausgangsseiten des Tunnels die Formation noch vorhanden ist, ohne denselben erreicht zu haben, auf mehr als 7000 M. geschätzt werden, so dass also die Höhe des Mont-Cenis, wie überhaupt bei all den Bergen dieses Theils der Alpen, weit zurückbleibt gegen die Mächtigkeit des Schichtensystems, von dem einzelne Schichten zu seinem Aufbau gedient haben. (*Der Naturforscher V, 1.*).

Hbg.

Bemerkungen über Chloralhydrat.

Nach Mittheilungen von Robert Fairthorne kommt in Philadelphia das Chloralhydrat in drei verschiedenen Formen vor. Das aus deutschen Fabriken bildet grosse, glatte Massen, mit schimmernder Bruchfläche. Eine zweite Form hat rhomboïdale, tafelförmige Krystalle. Das amerikanische Hydrat kommt meist in kleinen nadelförmigen Krystallen vor, welche frisch durchsichtig sind, später undurchsichtig werden, den Geruch ändern, sich schwerer in HO lösen und die Nasenschleimhaut irritiren. — Wird wenig Chloralhydrat auf einem Objectträger geschmolzen, so erstarrt es krystallinisch und zeigt dann unter dem Mikroskop rhombische Tafeln, zum grössten Theile aber nadelförmige Krystalle, die zu Büscheln glänzender Prismen vereinigt sind. Reines Chloralhydrat brennt beim Erhitzen über der Spiritusflamme in einem Löffel nicht an (Rickher), wohl aber Alkoholat; das Hydrat verdunstet ohne Rückstand.

Die wässrige Lösung wird durch Bleiessig gefällt. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Terpenthinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff und fetten Oelen; die Lösungen in den letzten Mitteln dürften zu topischen Anwendungen bei schmerzhaften Leiden dienen können. Schüttelt man gleiche Theile Campher und Chlorhydrat in einem Gefässe und stellt es dann ruhig bei Seite, so bildet sich eine klare Lösung. Wird Chloralhydrat mit Schwefelsäure gemischt, so bedingt

dies eine erhebliche Temperaturherabsetzung. Das Chloral in reinem Zustande, wie auch seine wässrige Lösung lösen reichlich Morphin; concentrirte Chloralhydratlösung löst Chinin in beträchtlicher Menge (1:15), ebenso Cinchonin, Strychnin, Veratrin, Aconitin und Atropin. Die Chininlösung fluorescirt, jedoch weniger stark, als eine wässrige schwefelsaure Chininlösung. Eine Mischung von Chloralhydrat und Glycerin giebt nach einigen Stunden eine krystallinische Masse.

Chloralhydrat ist ein gutes Lösungsmittel für Campher und Carbolsäure, der Geruch der letzteren wird dadurch geschwächt, ihre Löslichkeit in Wasser hingegen erhöht. Durch Schwefelsäurezusatz bildet sich in der auf diese Weise erhaltenen Carbolsäurelösung eine rosenrothe, feste Masse. Bei gelindem Erwärmen löst sich auch Benzoësäure in Chloral und giebt beim Erkalten schöne, glänzende Krystalle. Bringt man eine concentrirte Lösung von saurem chromsauren Kali mit Chloral zusammen und erhitzt, so entsteht auf NO^5-Zusatz allmählig eine blaue Farbe; durch Zusatz von H^3N im Ueberschuss geht die Farbe ins Johannisbeerroth über. Wird Chloroform in dieser Weise behandelt, so entsteht eine dunkele, orange Farbe, die sich auf Ammoniakzusatz nicht ändert. Aetznatron, zu einer Mischung von Chloral und Chromsäure gebracht, färbt dieselbe hellgrün; Aetzkali hingegen (in grossen Mengen) blau. Erhitzt man Alkohol mit Kalibichromat und Salpetersäure, so bildet sich nach Zusatz von Aetznatron im Ueberschuss eine grüne Farbe, die rasch ins Braun übergeht. (*Amer. Journ. of Pharm. 1871. Oct. 1, p. 446; daraus im Jahrb. für Pharmac. Bd. XXXVII, Heft 2, p. 100.*).

Chloralhydrat wird, mit Fett gemischt, als Salbe, sowie als Lösung in Olivenöl in Jena schon lange äusserlich gegen Rheuma angewandt. *C. Schulze.*

Benzoësäuregehalt des Gaswassers.

Nach H. Reinsch wird bei der Behandlung des Gaswassers mit Gyps bei einer Temperatur von 50⁰ das kohlensaure Ammoniak des Gaswassers vollkommen unter CO^2-Entwickelung zersetzt und man erhält eine gelblich gefärbte, stark nach Theer riechende Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, die theerigen Bestandtheile lassen sich kaum von dem Ammoniaksalze trennen; wird die Lösung aber bei mässiger Tem-

peratur eingetrocknet, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, und die Masse in einer Porzellanschale mit aufgelegter Glimmerplatte erhitzt, so färbt sie sich erst rosenroth, dann purpurroth und die Glimmerplatte bedeckt sich mit einer feinen Schicht glänzender Nadeln von Benzoësäure; über der Salzkruste findet sich ein wolliges Sublimat, welches aus Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak besteht. (*Jahrb. für Pharmacie. Bd. XXXVII, Heft 2, p. 85.*). *C. Schulze.*

Wirkung des Lichtes auf Rohrzucker.

Man nimmt allgemein an, dass eine Lösung von Rohrzucker, wenn sie gegen die Einwirkung von Fermenten geschützt ist, unbeschränkt ihren Geschmack und ihre chemischen Eigenschaften behält; dies ist jedoch nach Raoult ein Irrthum. Er hat mehre Male beobachtet, dass eine Rohrzuckerlösung ohne die geringste Gährung sich mit der Zeit verändert und mehr oder weniger vollständig in Glykose umwandelt. Ein Versuch, den er hierüber anstellte, belehrte ihn ferner, dass diese Umwandelung nur unter Einwirkung des Lichts stattfindet. Von 2 Portionen derselben Zuckerlösung wurde die eine im Dunkeln, die andere dicht daneben im Lichte hingestellt und nach fünf Monaten untersucht. Es zeigte sich dann, dass nur die dem Lichte ausgesetzte Lösung sich langsam in Glykose verwandelt hatte, während die im Dunkeln aufbewahrte ganz unverändert geblieben war. (*Der Naturforscher V, 3.*). *Hbg.*

Wirkung des Sonnenlichts auf das Olivenöl.

Auf Veranlassung und unter Leitung des Prof. Sestini hat Luigi Moschini Versuche über den chemischen Einfluss des Sonnenlichts auf das Olivenöl angestellt, und ist dabei zu den folgenden Ergebnissen gelangt.

1) Ein Monat genügte, um das Oel unter dem Einfluss des Sonnenlichts ganz zu entfärben. Veränderungen des specifischen Gewichts wurden dabei nicht wahrgenommen. Wird

das so entfärbte Oel mit Schwefelsäure (Dichte 1,63) behandelt, so färbt es sich nicht grünlich, sondern rothgelb; mit Salpetersäure oder Natronlösung behandelt, nimmt es statt der gewöhnlichen grünen, resp. hellgelben Färbung eine weissliche an.

2) Wird das Oel in offnem Gefässe dem Sonnenlicht ausgesetzt, so behält es auch nach Verlauf eines Monats die Fähigkeit, sich unter dem Einfluss von Salpeterdämpfen zu verdichten; dauert die Einwirkung zwei oder drei Monate, so bleibt das entfärbte Oel flüssig, auch unter Einwirkung einer mit salpetrigen Dämpfen geschwängerten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul.

3) Das vom Sonnenlicht entfärbte Oel reagirt stark sauer, hat leicht ranzigen Geruch und Geschmack, und löst das Anilinroth leicht auf, wobei es sich intensiv färbt.

Daraus geht hervor, dass das Olivenöl vermittelst Salpetersäure, Schwefelsäure und Aetznatron, nur wenn es sich im Normalzustande befindet, von anderen Oelsorten unterschieden werden kann; dass die von Jacobson zur Ermittelung des Vorhandenseins freier Fettsäuren in gefälschtem Oele anempfohlne Anwendung des Anilinroths dazu führen könnte, ein Oel für verfälscht zu halten, das einige Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt war und etwas ranzig geworden ist.

Das Olivenöl in seinem Normalzustande enthält einen gelblichen Stoff in Lösung, den die Säuren grün färben, und den das Sonnenlicht so zersetzt, dass er weder gegen die Säuren noch gegen das Aetznatron mehr seine charakteristische Reaction äussert. Ausserdem bilden sich unter dem vereinigten Einfluss des Sonnenlichts und Sauerstoffs freie Säuren. (*Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen XV, 1. S. 1.*).

Hbg.

Ueber das indische Geraniumöl

sind von Dr. Oscar Jacobson Untersuchungen angestellt worden. Das verwendete Oel war käufliches, ziemlich dünnflüssig, von grünlichgelber Farbe und angenehm rosenartigem Geruch; es reagirte sehr schwach sauer und zeigte 0,887 spec. Gew. bei 20⁰. Es gelang nicht, durch längeres Abkühlen

eine feste Substanz daraus abzuscheiden. Das Oel zeigte durchaus keine Wirkung auf das polarisirte Licht.

Bei der fractionirten Destillation ging zwischen 90° und 120° nur etwas Weingeist über (etwa 8 Proc. von der ganzen Menge des rohen Oeles), dann stieg das Thermometer rasch bis über 200°. Die bei Weitem grösste Menge destillirte zwischen 210 und 240°. Bei 250° blieb nur noch ein geringer, brauner, dickflüssiger Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen stechendriechende, sauer reagirende Dämpfe gab.

Ein anderswoher bezogenes Geraniumöl war etwas dickerflüssig als das erste, reagirte deutlicher sauer und zeigte bei 20° das spec. Gew. 0,910. Es enthielt keinen Weingeist, so dass unterhalb 200° fast gar kein Destillat erhalten wurde; dagegen blieb selbst nach dem Erhitzen auf 270° eine beträchtliche Menge Oels in der Retorte zurück, welches sich als fettes Oel, verunreinigt mit etwas Harz, ergab. Nach R. Baur kommt das Geraniumöl sehr häufig mit Nussöl verfälscht in den Handel. In dem vorliegenden Falle betrug die Verfälschung reichlich 20 Procent.

In beiden Oelen liessen sich Spuren von Kupfer nachweisen, die an der grünlichen Färbung des Oeles betheiligt sein mögen.

Die in dem 2. Oele enthaltene, freie Säure wurde durch Schütteln des unterhalb 210° erhaltenen Destillats mit Kalilauge und Destillation der verdunsteten Flüssigkeit mit Schwefelsäure abgeschieden und als Valeriansäure erkannt.

Im Widerspruch mit den Angaben Gladstone's, dass „das Geraniumöl mehre durch Destillation kaum zu trennende Oele enthalte,“ wurde aus dem bei 210 bis 240° destillirten Hauptantheile des rohen Oels durch wiederholte fractionirte Destillation mit Leichtigkeit als einziger wesentlicher Bestandtheil eine ganz constant bei 232 bis 233° siedende Flüssigkeit erhalten, deren Analyse zu der Formel $C^{10}H^{18}O$ führte. Danach ist dieses Oel, das Geraniol, isomer mit dem Borneol und mit den wesentlichen Bestandtheilen des Cajeputöls (Blanchet, Ann. Ch. Pharm. 19,224), des Hopfenöls (Wagner, Journ. f. pract. Chem. 58, 351), des Korianderöls (Kawalier, Ann. Ch. u. Pharm. 84, 351) und des Oeles von Osmitopsis asteriscoïdes (Gorup-Besanez, Ann. Ch. Pharm. 89, 214.).

Das Geraniol, $C^{10}H^{18}O$, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Rosengeruch, unlöslich in Wasser, mischbar in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether.

Es wird bei — 15° C. noch nicht fest. Sein Siedepunkt (232 bis 233° C.) liegt höher als der irgend eines jener isomeren Oele. Es ist optisch unwirksam. An der Luft verändert es sich nur sehr allmählig unter Aufnahme von Sauerstoff und hinterlässt dann bei der Destillation eine braune dickflüssige Masse, wie sie auch aus dem rohen Geraniumöl in wechselnden Mengen zurückbleibt.

Spec. Gew. = 0,8851 bei 15° C. und = 0,8813 bei 21° C.

Mit Chlorcalcium bildet das Geraniol eine krystallisirbare Verbindung $CaCl, C^{10}H^{18}O$, in der es gewissermassen das Krystallwasser vertritt. Man erhält sie, wenn man frisch geschmolzenes und gepulvertes CaCl mit Geraniol auf höchstens 50° erwärmt und die in trockner Luft filtrirte Lösung längere Zeit auf — 10° abkühlt. Diese Verbindung wird durch stärkeres Erhitzen und durch Wasser sofort zerlegt.

Lässt man Geraniol auf schmelzendes Kalihydrat tropfen, so entsteht valeriansaures Kali. Auch bei längerem Kochen des Geraniols mit Kalilauge oder Barytwasser wird Valeriansäure in geringer Menge gebildet. Beim Schütteln mit kalter, neutraler Lösung von übermangans. Kali löst sich das Geraniol vollständig auf; die filtrirte Lösung enthält valeriansaures Kali und, falls die Erwärmung nicht vermieden wurde, auch Essigsäure und andere Glieder der Reihe der fetten Säuren.

Trägt man Geraniol allmählig in ein heisses Gemenge von chromsaurem Kali und verd. Schwefelsäure ein, so destillirt eine stark saure Flüssigkeit, welche neben wenig Valeriansäure fast nur Essigsäure enthält; im Rückstande ist Bernsteinsäure enthalten, die sich durch grosse Mengen Aether demselben entziehen lässt.

Mit Salpetersäure von 1,20 erhitzt, tritt äusserst heftige Einwirkung ein; es bilden sich Nitrobenzol, Blausäure, eine gelbe, harzige Säure und Oxalsäure, aber keine der Camphersäure entsprechende Verbindung.

Mit PO^5 oder ZnCl destillirt, liefert das Geraniol einen Kohlenwasserstoff = $C^{10}H^{16}$, das Geraniēn; dieses siedet bei 162 bis 164°, bildet eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, von einem an frische Möhren erinnernden Geruch, 0,842 bis 0,843 spec. Gew. bei 20° C. und ist optisch unwirksam; Dampfdichte bei 237° bestimmt = 4,93. Es oxydirt sich an der Luft unter reichlicher Ozonbildung rasch.

Das Geraniol zeigt in seinem chem. Verhalten grosse Uebereinstimmung mit dem Borneol, gleich welchem es nach

seinen meisten Reactionen, als ein einatomiger Alkohol $C^{10}H^{17}OH$ betrachtet werden kann. Der physikalische Unterschied, dass das Geraniol flüssig und optisch unwirksam ist, wiederholt sich in fast allen seinen Abkömmlingen.

Das Geraniolchlorid $C^{10}H^{17}Cl$ entsteht bei Einwirkung von Salzsäuregas oder starker wässriger Salzsäure auf Geraniol. Es ist eine ölartige Flüssigkeit von gelblicher Farbe und camphorartig aromatischem Geruch, spec. Gew. 1,020 bei 20⁰. Noch bei — 15 nicht fest. Salpeters. Silberoxyd in alkohol. Lösung fällt schon in der Kälte augenblicklich und vollständig das Chlor als Chlorsilber.

Durch die Leichtigkeit, mit der es Doppelzersetzungen erleidet, bietet es einen einfachen Weg zur Darstellung anderer analoger Verbindungen. Geraniolbromid $C^{10}H^{17}Br$ und Geranioljodid $C^{10}H^{17}J$ entstehen, wenn das Chlorid in alkohol. Lösung bei gewöhnl. Temp. mit KBr oder KJ zersetzt wird. Aus der vom gebildeten KCl abfiltrirten Flüssigkeit scheidet Wasser diese Verbindungen als schwere ölige Flüssigkeiten ab. Sie zeigen noch leichter Doppelzersetzung als das Chlorid; das Jodid bräunt sich an der Luft und am Lichte.

Aehnliche, leichtzersetzbare Flüssigkeiten sind das Geraniolcyanid und Geraniolrhodanid. Auch das valerians., zimmts. und benzoës. Geraniol wurde dargestellt. Es sind angenehm riechende, ölartige Flüssigkeiten. Zimmts. und benzoës. Geraniol sind dickflüssig, auch noch bei — 10^0 C. Keiner dieser Aether ist unverändert destillirbar. Sie lassen sich auch darstellen durch mehrstündiges Erhitzen des Geraniols mit überschüssiger Benzoësäure oder Zimmtsäure auf 200^0 und Waschen des Productes mit verd. Sodalösung.

Geranioläther $C^{20}H^{34}O$. Erhitzt man Geraniolchlorid mit Geraniol, oder auch mit seiner 3 bis 4fachen Menge Wasser in zugeschmolzenen Röhren einige Zeit auf 180 bis 200^0 so wird dieser Aether gebildet. Er entsteht auch bei der Zersetzung des Geraniolchlorids mittelst alkoh. Kalilauge. Man muss durch längeres Erwärmen diese Zersetzung unterstützen; das durch Wasser abgeschiedene und getrocknete Product ist über Aetzkalkstückchen zu rectificiren. Es ist eine farblose, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von pfefferminzartigem Geruch, bei 187 bis 190^0 C. siedend.

Geraniolsulfid $C^{20}H^{34}S$ entsteht bei der Zersetzung des Chlorids mittelst einer alkoh. Lösung von Einfachschwefel-

kalium als eine gelbliche, im Wasser untersinkende Flüssigkeit von ausnehmend unangenehmem Geruch. Sie giebt mit Quecksilberchlorid eine in Alkohol unlösl. Verbindung. (*Annalen d. Chem. u. Pharm. Febr. 1871, Bd. 157, S. 232 bis 239.*). *H. L.*

Das zuckerumsetzende, glykosebildende Ferment der Bierhefe.

In der chemischen Section der letzten deutschen Naturforscher-Versammlung zeigte Hoppe-Seyler das von ihm aus Bierhefe abgeschiedene Ferment, welches die Ueberführung des Rohrzuckers in Trauben- und Fruchtzucker bewirkt. Dasselbe stellt ein weisses, in Wasser lösliches Pulver dar, welches im trocknen Zustande und unter Alkohol unverändert aufbewahrt werden kann. Die lebende Bierhefe hält dasselbe zurück und giebt es an Wasser nicht ab; tödtet man dieselbe indessen durch Zusatz von etwas Aether, so lässt sich das Ferment leicht durch Wasser ausziehen und kann aus der Lösung gewonnen werden. Die wässrige Lösung bewirkt rasch die Umwandlung des Rohrzuckers, und der Redner wies an einer im Soleil'schen Polarisations-Apparate befindlichen Rohrzuckerlösung, die er mit etwas klar filtrirter Fermentlösung versetzte, in Verlauf von etwa einer Stunde eine starke Verminderung der Rechtsdrehung nach. (*Der Naturforscher*). *Hbg.*

Ueber künstliches Alizarin.

Den Farbstoff, welchen man entweder nach Gräbe's und Liebermann's ursprüngl. Verfahren oder aus der Sulfosäure des Anthrachinons erhält, hat Perkin stets als Alizarin angesprochen. Man hat jedoch die Identität dieses Stoffes mit Krappalizarin in Frage ziehen wollen. Perkin hat desshalb einige Versuche darüber angestellt und die 2 Producte aufs Sorgfältigste neben einander geprüft. Zu diesem Zwecke verwendete er sowohl gereinigtes sublimirtes,

als unsublimirtes künstliches Alizarin und zum Vergleich gereinigtes sublimirtes Alizarin aus Krappextract.

Beide, natürl. wie künstl. Alizarin krystallisiren in Nadeln, die gewöhnl. gekrümmt erscheinen, namentl. wenn sie klein sind.

Beide bilden mit ätzendem Alkali violette Lösungen von gleichem Farbenton.

Auf gebeizten Zeugen bringen beide die gleichen Farben hervor, die gleichmässig die Behandlung mit Seife ertragen; beide besitzen gleichen Färbewerth.

In Alkohol gelöst, erzeugen sie mit essigs. Kupferoxyd purpurfarbige Lösungen von genau gleicher Farbennüance. Mit dem Spectroskop erzeugen ihre kalischen Lösungen die gleichen Absorptionsbänder.

Endlich giebt das präcipitirte Alizarin aus Anthracen bei Zersetzung mit Salpetersäure ebenfalls Phtalsäure.

Nach den erwähnten Reactionen müssen wir künstl. und natürl. Alizarin als einander völlig gleich ansehen.

Neben Alizarin ist die einzige färbende Substanz des Krapps, welche die Schönheit der Farben nicht beeinträchtigt, das Purpurin. Dasselbe ist in vielen Eigenschaften vom Alizarin verschieden. Es löst sich z. B. in Alkalien mit hellrother Farbe (während Alizarin eine schön violette Lösung giebt). Seine Lösung in Alaun ist blassroth mit gelber Fluorescenz (Alizarin ist in Alaun nahezu unlöslich). Seine optischen Eigenschaften sind auch sehr charakteristisch und von denen des Alizarins verschieden; ganz besonders ist diess der Fall mit seiner Lösung in Alaun, deren Spectrum im grünen Theil 2 Absorptionsbänder zeigt; Alizarin giebt solche nicht. Prof. Stokes hat gezeigt, dass diese Unterschiede so ausgesprochen sind, dass man Alizarin und Purpurin nachweisen kann in einer Krappmenge nicht so gross wie ein Stecknadelkopf. Es ist daher die Entdeckung eines jeden dieser Farbstoffe auf einem mit Krapp gedruckten Stück nicht schwer. Dr. Schunk bemerkt, er sei durch eine lange Reihe von Versuchen zu dem Schlusse gekommen, dass das Endresultat der Krappfärberei lediglich in der Verbindung von Alizarin mit den verschiedenen angewendeten Beizen bestehe; er empfiehlt als den leichtesten Weg, Alizarin im Kleinen rein zu gewinnen, das Ausziehen desselb. aus Krappdrucken.

Perkin hat in dieser Beziehung einige Versuche gemacht und auf fertigem Krappdruck nur Alizarin gefunden; selbst

mit dem Spectroskop konnte er Purpurin nicht darin entdecken. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man aus einem mit Krapp gefärbten Stoff die Beize mit HCl entfernt und nun den Farbstoff aus dem Zeug mit Kalilauge auszieht; man wird dann eine blauviolette Lösung erhalten, wie mit reinem Alizarin. Wäre Purpurin in irgend nachweisbarer Menge vorhanden, so würde die Farbe der Lösung sich mehr und mehr dem Purpurroth nähern, entsprechend dem Procentgehalt an Purpurin. Es soll damit nicht behauptet werden, dass Purpurin niemals auf mit Krapp oder Garancin gefärbtem Zeuge vorkomme, aber darüber kann kein Zweifel sein: je ächter und brillanter die Farbe, desto reiner ist das Alizarin, das sich mit den Beizen verbunden hat.

Die Sulfoxanthrachinonsäure $C^{14}H^{6}O^{2}OH.SO^{3}H$ giebt unter gewissen Umständen ein Absorptionsspectrum, dem des Alizarins so ähnlich, dass man sie bei der Prüfung mit dem Prisma leicht mit ihm verwechseln könnte.

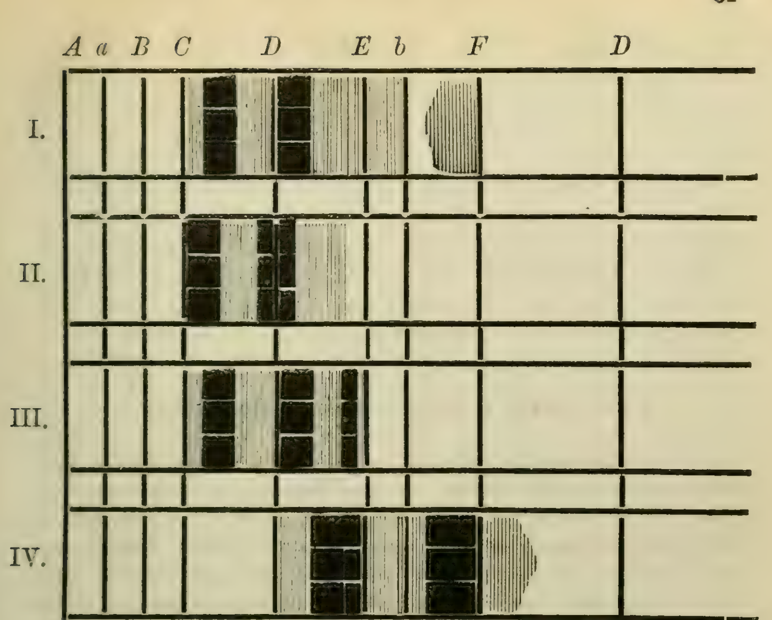
Auf dem nebenstehenden Holzschnitt ist zu sehen, dass diese Säure, in alkohol. Kali gelöst, 2 Absorptionsbänder von nahezu gleicher Lage giebt, wie bei Alizarin unter gleichen Umständen.

Sie lässt sich jedoch von letzterem unterscheiden, wenn zur Untersuchung Lösungen in wässrigem Kali angewendet werden; dann giebt sie ein 3. Absorptionsband nahe bei E, das, wenn auch nicht sehr dunkel, doch vollkommen deutlich ist. Alizarin in wässrigem Kali bewirkt eine mehr gleichmässige Lichtabsorption und die Bänder sind nicht so scharf wie bei der alkohol. Lösung.

Nach Prof. Stokes ist auch in diesem Falle ein drittes Absorptionsband zu bemerken, das aber so schwach ist, dass es sich in der allgemeinen Dunkelheit fast verliert.

In ihren chemischen Eigenschaften unterscheidet sich die Sulfoxanthrachinonsäure wesentlich vom Alizarin, denn sie ist in Wasser löslich und unlöslich in Aether, während Alizarin sich gegen diese Lösungsmittel umgekehrt verhält. (*Ann. Chem. Pharm. Juni 1871, 158, 315—319.*).

H. L.



I. Alizarin in alkoholischem Kali.
II. Sulfoxanthrachinonsäure in alkoholischem Kali.
III. „ „ in wässrigem Kali.
IV. Purpurin in schwefelsaurer Thonerde.

H. L.

II. Botanik und Pharmacognosie.

Ueber den Greisenschmuck der Bäume.

Im Landschaftsbilde spielen auch die Flechten eine nicht zu unterschätzende Rolle. Mitten unter ihnen befinden wir uns, wenn wir in einen Gebirgswald eintreten. Hier schweben sie in langen grüngrauen oder gelblichen Bärten von den Aesten der Bäume hernieder und sie sind es, die oben im Gebirge nicht selten dem Nadelwald sein schönes, männlich kräftiges Ansehen entreissen und ihm dafür ein greisenhaftes verleihen.

Sie sind in Folge dessen auch von den poetisch-mystischen Anschauungen unserer Vorfahren in ihren Waldmährchen verwendet worden, denn Rübezahl mit dem grauen Barte im Riesengebirge ist sicher nichts Anderes, als eine Personification des Tannenwaldes, den die Bartflechten greisenhaft verzieren; etwas Aehnliches haben die Finnen in ihrem Waldgott Tapico. Auch an den Obstbäumen unserer Gärten treten uns die Flechten entgegen, ebenso an den Bäumen der Strassen. Die Flechten sah man früher als eine Art krankhafter Ausschläge am Baume an; jetzt erkennen wir sie als pflanzliche Gebilde, die auf der aussen abgestorbenen Baumrinde haften. An diese fliegen Flechtensporen an und entwickeln sich in rastlosem Wachsthum. An den Obstbäumen finden wir die Rinde zunächst überzogen mit gelblichen, grauen und grünlichen Parmelien, besonders mit der gelben Wandflechte oder Steinschildflechte (Parmelia parietina und P. saxatilis); an alten Weiden fehlt selten P. pulverulenta und P. stellaris, an älteren Linden finden wir fast immer P. tiliacea; die Pappeln an den Chausseen lassen an sich wohl immer Anaptychia ciliaris und Parmelia olivocea auffinden,

erstere leicht kenntlich an ihren grossen scheibenförmigen, reich bewimperten Früchten. An alten Eichenstämmen sieht man die dichten Räschen der vielfach zerschlitzten Evernia prunastri und den glatten Buchenstamm ziert in grösseren Waldungen die breiträndrige verzweigte Lungenflechte mit ihren schön rothen Früchten, während die grubig runzligen Ramalinen mit den langen zerschlitzten Bändern und den blassen Fruchtscheiben allerorten herabhängen.

Aber nun erst der Nadelwald, wie ihn das rauhe Gebirge trägt, da ist die eigentlich greise Bebartung so recht heimisch. Hier die düster graue, staubigrauhe Evernia prunastri fusslang herabhängend, die bepuderte Usnea barbata mit ihren pfenniggrossen Fruchtscheiben, von welcher man eine bis 14 Fuss lange Varietät „longissima" nennt. Letztere ist es ganz besonders, die dem Fichtenwalde seinen eigenthümlichen Charakter giebt und an der die Erinnerung des Dichters hängt, wenn er in Elegien den wilden Nadelwald besingt. Noch feiner als der Moosbart ist der Mähnenbart, der mit jenem vermischt vorkommt.

Hinter dem bergenden Schutze dieser Flechten bauen die Vögel und verwenden die Fasern derselben zu ihrem Nestbaue; in ihrem Gewirre verkriechen sich Raupen; selbst der Edelmarder verbirgt sich hinter und zwischen ihnen vor dem Rohre des Schützen. — Durch kleine Haftfasern oder Haftscheiben, die sich über ihre Unterseite verbreiten, sind die Flechten aufs Innigste mit der Rinde der Bäume verwachsen. Sie sind aber keineswegs Schmarotzer, sondern führen hauptsächlich ein Luftleben, denn von der Unterlage abgerissen und an Fäden aufgehängt, wachsen sie weiter; sie entnehmen der Luft Kohlensäure, Ammoniak und Wasserdampf.

Ein Einfluss der Unterlage auf sie besteht vielleicht im ersten Entwickelungsstadium, später schwerlich. Feuchtigkeit lieben sie über Alles; desshalb vegetiren sie hauptsächlich im Frühling, Herbst und Winter; im Sommer verfallen sie in einen Scheintod.

Der Süden beherbergt nur wenige von ihnen; hier siedeln sie sich auch an Blättern an. Ihre eigentliche Heimath ist der Norden. Da, wo endlich aller Baumwuchs aufhört, sind sie noch die einzigen Pflanzen, die die Felsen bekleiden (vergl. Arch. Pharm. Febr. 1872, S. 171—175).

Man unterscheidet drei Hauptformen der Flechten. Die erste ist die der Strauchflechten: hierher die Bart-

flechte; mit dieser vereint, findet sich gewöhnlich die etwas feinere Mähnenflechte, ferner die Bandflechte Evernia, die Astflechte Ramalina.

Die 2. Hauptform ist die der Laubflechten; hierher die isländische Flechte, welche indess auf der Erde wächst; ferner die gemeine gelbe Schildflechte, die Lungenflechte (Sticta pulmonaria) und Nephroma tomentosa.

Die 3. Hauptform ist die der Krustenflechten; zu ihnen gehören die Schriftflechten, welche arabischen oder hebräischen Schriftzügen nicht unähnlich sehen. (*Dr. Zimmermann; 11. Jahresb. d. Erzgeb. G. V., Chemnitz. Deutsche Gartenzeitung, Erfurt, 1871, Nr. 49, S. 389.*) *H. L.*

Ueber die Bereitung und die Eigenschaften der verschiedenen Arten des chinesischen Thee's.

Nach E. Porter Smith ist der chinesische Theestrauch, Thea cantoniensis s. Thea viridis durchaus nicht seit undenklichen Zeiten im Gebrauch und Cultur, vielmehr bediente man sich zuerst der Cichorienblätter, der Stechpalme, der Sageretia theezans Brogn. (Rhamnus theezans L.), — letztere dienen in China noch heute als Theesurrogat — u. a. Pflanzen zu Aufgüssen, die dann als Genussmittel Verwendung fanden. Im 17. Jahrhunderte dehnte sich der Anbau des Theestrauchs so aus, dass er mit einer Steuer belegt wurde, die jedoch diejenige der Kornfelder in der Höhe nicht erreichte. Der Theestrauch findet sich in der Provinz Hupeh als immergrüner, kleiner, verkümmerter, 1 bis 3 Fuss hoher Strauch, mit unbestimmten Mengen junger Schusstriebe, welche glänzende, eiförmig zugespitzte und unregelmässig gesägte Blätter tragen. Er wächst namentlich in solchen Districten, die ein hügeliges oder terrassenförmiges Terrain und rothen Sandboden haben, wo wegen Schwierigkeiten der Bewässerung kein Reis gebaut werden kann. Früher erneuerte man die Anpflanzungen alle fünf Jahre, jetzt geschieht dies erst alle zehn Jahre durch junge, aus Samen gezogene Pflanzen; der immer mehr wachsende Begehr nach Thee hat dazu geführt, die Sträucher so weit als irgend möglich auszunutzen. Wird das Abstreifen der Blätter zu weit getrieben, so schlagen die Samen oft fehl. Die Samen bedürfen einer besondern Behandlung,

entweder erweicht man dieselben in einer eigens dazu präparirten Flüssigkeit, oder bringt sie in erschöpften Oelkuchen zum Keimen und legt man, um junge Pflanzen zu ziehen, mehre ein. Die Samen geben ein fettes Oel, was nie ranzig werden soll. Das käufliche Theeöl ist jedoch nicht das Product aus denselben, sondern stammt aus den Samen von Camellia oleifera, welche die Chinesen ebenfalls, wie den Theestrauch, Ch'e nennen.

Alle Theesorten, grüner, schwarzer, rother und Ziegelthee, stammen von einem und denselben Theestrauch ab, der allerdings in mancher Hinsicht, wie z. B. in der Blattbildung gern variirt. Man sammelt die Blätter in drei bis vier Perioden und beginnt damit gegen Ende April; zuletzt werden die Sträucher beschnitten, um Ziegelthee zu gewinnen und das Wachsthum der jungen Triebe im nächsten Frühling zu fördern. Die Blätter werden auf Matten ausgebreitet, an der Sonne abgetrocknet, das eingeschrumpfte Product kneten dann Männer mit ihren nackten Füssen in Kübeln zu einer Kugel, wodurch die Blätter unter einander vereinigt werden und der überschüssige Saft entfernt wird. — Trockenen des Thees am Feuer findet sehr selten statt, höchstens bei kleineren Theezüchtern oder bei feuchter Witterung, wo ein Verderben zu befürchten ist. — Er wird dann in ziemlich lange Beutel gebracht und nun wird „gefeuert," indem man ihn in dünnen Lagen auf geflochtene Horden giebt und dann über ein Kohlenfeuer bringt. Dieser Hitze, welche durch eine Lage Asche auf dem Feuer gemildert wird und 100° C. nie übersteigt, setzt man den Thee unter Umrühren aus, um ihn gleichmässig zu erhitzen. Dann folgt Sieben, Sichten, Mischen und Auslesen und schliesslich macht ein letztes „Feuern," um die während der Bearbeitung wieder aufgenommene Feuchtigkeit zu entfernen, die Waare zum Verpacken in Kisten fertig. Die Stiele, welche fremde Käufer nicht lieben, werden aussortirt und da sie dieselben Eigenschaften wie die Blätter besitzen, von den Chinesen in grossen Mengen verbraucht. Damit sich der Thee in den Kisten nicht weiter verändert, werden dieselben fest verlöthet. Zum Parfümiren dienen die Blüthen von Agluja odorata, Jasminum Sambac, Chloranthus, Gardenia etc.; zur Verfälschung, was im Innern des Landes sehr selten vorkommen soll, werden die Blätter von Salix alba benutzt.

Die Hauptmenge des Productes ist der schwarze Thee, welchen die Chinesen als Getränk vorziehen. Der rothe Thee, welcher von demselben Strauche stammt, hat

eher eine dunkelbraune als rothe Farbe, nur der Aufguss sieht tiefroth aus, woher die Bezeichnung Hung-Ch'e (rother Thee) herstammen mag. In Hupeh gewinnt man viel grünen Thee auf die Weise, dass man im Anfange der Saison die feinhaarigen Kuppen der jüngsten Zweige trocknet. Die beim Scheeren der Bäume gewonnenen Fragmente, der Staub vom schwarzen Thee und andere Abfälle geben den Ziegelthee. Die alten Erzählungen, vom Mischen der Theeblätter mit Blut etc. beruhen auf einem Irrthum. Es werden „grosse grüne Ziegel“ von der schlechten Sorte, „kleine grüne Ziegel“ von besserer Sorte und „kleine schwarze Ziegel“ von gutem Theestaub, unterschieden. Die Theestücke, welche von den Mongolen als Tauschmittel benutzt werden, sehen eher wie Dachpfannen, als wie Backsteine aus und trifft desshalb die englische Benennung brick tea nicht ganz zu. Bei der Bereitung des Ziegelthees werden die Blätter und der Staub Dämpfen ausgesetzt, in gleichartige Formen gepresst und an der Luft ohne Sonnenzutritt und ohne künstliche Wärme sorgfältig getrocknet. Der Ziegelthee wird von den Tungusen, Kirgisen, mongolischen u. a. Stämmen Sibiriens verbraucht. In Tibet setzt man bei der Theebereitung aus Ziegelthee etwas Soda zu.

Werden einige frische Theeblätter gekaut, so afficirt dies den Geschmacksinn wenig, es macht sich bloss ein krautiges, schwach bitteres, aber kaum adstringirendes Aroma geltend und benutzen die Bauern beim Theesammeln, oder wenn sie durch die Pflanzungen gehen, dieselben selten als Kaumittel. Präparirte Theeblätter sind von den frischen total verschieden. Auch der chinesische Thee, welcher im Lande verbraucht wird und der mittelst einer einmaligen Feuerung nach dem Trocknen an der Sonne erhalten wird, ist anders wie der Congo-Thee des englischen Marktes. Russischer Thee, welcher der kurzen Landreise wegen nicht besonders behandelt wird, ist dem chinesischen Thee an Aroma sehr nahestehend. Der Thee geht gewöhnlich in Kisten von einigen 90 Pfund durch die tropischen Meere, wodurch er viel an seinem Aroma verliert. Die chinesische Pharmacologie nennt den Thee kühlend, verdauungsbefördernd, erheiternd, stimulirend, sowohl erschlaffend als zusammenziehend, diuretisch, die Menstruation erregend und in grossen concentrirten Gaben brechenerregend. Man benutzt ihn zum Waschen kranker Augen, der Geschwüre und aller Art Wunden. Chinesische Aerzte wissen, dass übermässiger Theegebrauch schwachsichtig und anämisch macht. In China benutzen ihn

Arbeiter und Scholaren, um den Hunger zu unterdrücken, bis sie Zeit zum Essen finden. Was die gewöhnliche Volksclasse in China als Thee consumirt, ist gewöhnlich nur heisses Wasser, welches sie in grossen Mengen gegen Fieber, Erkältung und andere chronische und acut. Krankheiten anwenden. Zur Bereitung des Aufgusses ziehen sie weiches Flusswasser vor.

Das Theeblatt unterliegt durch die wiederholte „Feuerung" und die Einwirkung der Atmosphäre einer Veränderung. Es tritt zunächst eine Concentration seiner Principien, dann aber auch eine Oxydation, niemals aber eine Gährung ein, vielmehr wird diese auf das Sorgfältigste vermieden. Es tritt vielmehr eine Art Reifung ein, welche in der Bildung von mehr Extractivsubstanz besteht, wodurch die Lösungsfähigkeit erhöht wird. Durch die sogenannte „Schlussfeuerung" wird jeder weiteren Veränderung ein Ziel gesetzt. Da das Erwärmen nur ein gelindes ist, können empyreumatische Producte bei der Theebereitung nicht entstehen, trotzdem hat der schwarze Thee etwas Herbes und ist ein starker Aufguss von dem zum Export bereitliegenden frischen Thee im Stande, Uebelkeit und Durchfall zu bewirken. Es ist dies besonders der Fall mit schlecht geschütztem Thee, der offenbar einer höhern Temperatur ausgesetzt ist, um ihn für die auswärtigen Märkte brauchbar zu machen. Der Temperatureinfluss hebt diese Effecte fast auf; frischer Thee wirkt in China auf Ausländer abführend.

30 Pfd. grüne Blätter liefern, an der Sonne getrocknet, 8—10 Pfd.; 100 Pfd. des letzteren verlieren durch die „Feuerung" 8 Pfd., geben 10 Pfd. Stiele, 15 Pfd. Staub und 67 Pfd. guten Congo-Thee. (*Med. Times and Gaz. July 22. p. 96. Aug. 5. p. 157—187; daraus im Jahrbuche für Pharmacie. Bd. XXXVII. Heft 2. p. 103.*).

C. Schulze.

Bereitungsweise des Catechu aus Acacia Catechu.

J. Léon Soubeiran berichtet: Nach M. Claude Dumaine (Journ. of the agric. and hortic. Soc. of India t. X., p. 399, 1869) schneidet man gegen Januar die untersten Theile der rothen Varietät der Acacia Catechu ab und lässt einen Stumpf von 6 Zoll bis zu einem Fuss Höhe für

die fernere Vegetation zurück. Man schält ab, schneidet das Holz des Stammes (die Zweige dienen gewöhnlich als Brennmaterial) in kleine Stücke und bringt dieselben an einen Platz, wo eine gewisse Zahl irdener Gefässe (gharrech) in Reihen sich befinden; diese sind etwas auf die Seite geneigt und an ihrer Oeffnung mit einem grossen Pflanzen-Blatte versehen, über welches die Flüssigkeit in ein kleineres Gefäss läuft. Man giebt in jedes Gefäss Holz und $^3/_4$ Wasser und setzt es einem lebhhaften Feuer aus; beim Kochen geht das Wasser fort und läuft quer über das Blatt in das kleine Gefäss, doch bringt man es wieder in Berührung mit dem Holze, bis das Wasser hinlänglich mit dessen Principien beladen ist, was die Syrupsconsistenz, welche es annimmt, anzeigt. Man lässt alsdann die Flüssigkeit 2 oder 3 Stunden auf starkem Feuer kochen. Um die Arbeit abzukürzen und die gewünschte Consistenz zu erlangen, giessen die Eingebornen das Extract auf mit Kuhflatenasche bedeckte Matten und mischen sie damit. Diese Bereitungsweise, welche immer in den Wäldern vorgenommen wird, wendet man nur selten auf die weisse Varietät von Acacia Catechu an. (*Journ. de Pharmacie et de Chemie, Juin 1870. S. 4. T. 10 p. 195; aus demselben im Jahrb. für Pharmacie. Bd. XXXV. Heft I, 1871.*).

C. Schulze.

C. Literatur und Kritik.

Das Geheimmittelunwesen. Nebst Vorschlägen zu dessen Unterdrückung. Von Dr. Hermann Eberhard Richter, Prof. d. Medicin a. D., Abgeordnetem d. Dresdner ärztl. Kreisvereins zu dem K. Sächs. Landesmedicinalcollegium. Leipzig, Verlag von Otto Wigand. 1872. 7 Bogen in Octav.

Seit etwa 20 Jahren hat sich der Herr Verfasser, wie er in der Vorrede zu dieser sehr zeitgemässen Schrift erwähnt, eine Sammlung der in deutschen Ländern vorkommenden Geheimmittel, welche als Heilmittel verkauft werden, angelegt, besonders sofern deren Zusammensetzung bekannt wurde. In neuerer Zeit sind mehre Verzeichnisse dieser Art erschienen, unter denen Wittstein's Taschenbuch der Arzneimittellehre, 3. Aufl. 1871 wohl das vollständigste ist.

Ausserdem müssen die Verdienste von Hager und Jacobsen auf dem Gebiete der Enthüllung des Geheimmittel-Schwindels anerkannt werden. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, diese Geheimmittel möglichst vollständig und in einer systematischen Anordnung zusammenzustellen, um den gewaltigen Umfang und die Bedeutung dieses Unwesens darzulegen und die dagegen zu ergreifenden Massregeln zu besprechen.

„Die Motten aus dem Pelze klopfen," nennt es der würdige Herr Verfasser.

Die Gesammtzahl der hier betrachteten bis jetzt bekannten und entlarvten Geheimmittel beträgt 550.

A. Zum innerlichen Gebrauche:

I. Abführmittel, 67; davon 37 stärkere (Drastica), 15 leichtere und 15 salzige (eröffnende und lösende Salze). Beispiele: Morison'sche Pillen, Kräutermittel von Lampe in Goslar, Bullrich's Universal-Reinigungssalz.

II. Stärkungsmittel 45; darunter 22 arzneikräftige (z. B. das in Sachsen concessionirte Bleichsuchtpulver von Gerzabek) und 23 stärkende Schnäpse und andre Genussmittel (darunter das Hoff'sche Malzextract-Gesundheitsbier, der Hensel'sche Fleischextract-Likör und der Boonekamp of Magbitter).

III. Angebliche Specifica, 94; darunter 56 stark, selbst giftig wirkende Mittel, mit einem Gehalte an Arsenik, Blei, Antimon, Zinn, Quecksilber, Silber, Kupfer, Zink, Jod, Brom, Nux vomica, Schierling, Scilla, Blausäure, Opium, Morphium, Colchicum, Digitalis, Aconit, Senna, Sadebaumöl, Kampfer, Mutterkorn, Lobelia, Coloquinten, Canthariden, Chloroform, Hanftinctur, Capsicum, Phenylsäure etc.

Ferner 38 minderbedenkliche, darunter allein 10 Epilepsie-Mittel, 5 Mittel gegen Lungenschwindsucht und 1 Universalbalsam.

IV. Unschädliche Genussmittel, 41; darunter 12 Mehlarten (Ervalenta, Revalenta arabica, Kraftbrustmalz, Pectorin, Stomachin, Maizena, Palmyrena, Racahout des Arabes etc.), 10 Bonbons (Stollwerk's Brustbonbons, Georgé's Pate pectorale, Dr. Koch's Kräuterbonbons etc.) und 19 Säftchen (Mayers weisser Brustsyrup, Eggers Fenchelhonig-extract, Jacobis Königs- und Kaisertrank!).

B. Zur äusserlichen Anwendung:

V. Giftige äusserliche Mittel, 43; darin arsenige Säure, Quecksilbersublimat, salpeters. Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorür, weisser Quecksilberpräcipitat, Zinkoxyd, Phenylsäure, Jodtinctur, Pikrotoxin, Morphin; 35 der genannten Mittel sind bleihaltig (Schmink-Haar- und Schönheitswässer; auch ein Mittel gegen wunde Brustwarzen).

VI. Angeblich specifische äussere Mittel, 32; (Flechten-Frostsalben, Injectionen, Aqua mirabilis, Antiepidemicum universale von H. Müller in Kopenhagen, Remedium miraculosum von Steingräber).

VII. Hautreize- und Zertheilungsmittel, 41; (Albespeyre's blasenziehender Taffet, Baunscheidt's Lebenswecker, Leperdriel's Fontanellkügelchen, Gichtbalsame, Gichtsalben, Gichteinreibung, Gichtleder, Gichtspiritus; Scharfrichterpflaster, Anderssen's Lebensschmiere, Sturzenegger's Bruchsalbe, Krüsi-Alther's Bruchpflaster etc.)

VIII. Angebliche Hautverschönerungmittel, 44; Seifen, Pommaden, Schönheitsmilch, Maithau, Blüthenthau, Mittel gegen Sommersprossen, Anosmin-Fusspulver, Lilionese, Hoff's aromat. Bädermalz etc.

IX. Haarmittel, 44 (Abt's destillirtes Kammfett, Barterzeugungstincturen); Haarfärbemittel mit Blei-, Silber-, Kupfer-, Nickel-, Eisen- und Chromgehalt.

X. Ohrmittel, 12; (Gehöröle, meistens kampferhaltig, Ohrenpillen, Behr's lebensmagnetische Essenz).

XI. Augenmittel, 11; (die Augenwässer von Stroinsky, White, Romershausen u. Andern).

XII. Mund- und Zahnmittel, 55; Mundwasser, Zahnpulver, Zahntincturen, Zahnpillen, Liton, Idiaton, Algontine, Myrrhine, Odontine, Algophon, Feytonia, Kalulia, Anadoli, Puritas, Popp's Anatherin-Mundwasser, Eau dentifrice des Cordillères, Gesundheitsblumengeist von Wald, Extract-Radix von Schott, Svenska Tandroppar etc.

XIII. Rauch- und Schnupfmittel, 5; (Tormins Jodcigarren, angeblich zur Verhütung und Heilung der Schwindsucht. Enthalten nach Wittstein gar kein Jod).

XIV. Nur mechanisch wirkende Mittel, 16; (Zahnkissen, Zahnperlen, electromotorische Zahnhalsbänder, Rheumatismusketten, Gichtwatten, Hühneraugenpflaster, Blatz'sches Mittel gegen Bettnässen, Lairitz'sche Waldwolle, Strumpfbänder gegen Wadenkrampf, Electranodyn von Lipowitz etc.).

Es kommen auf 247 innerlich anzuwendende 303 äusserlich anzuwendende Mittel. Hinsichtlich der Gefährlichkeit für Leben und

Gesundheit der diese Geheimmittel gebrauchenden Personen stellen sich heraus:

136 starkwirkende, bez. giftige Stoffe enthaltende Mittel,
107 minder bedenkliche, doch arzneistoffige, nicht unkräftige Mittel,
307 unbedenkliche, grossentheils ganz unschädliche Mittel.

Dieser Geheimmittelhandel wird betrieben:

1) im eigenen Hause,

2) mittelst Hausirens,

3) mittelst Commissionshandels bei Droguisten, Kaufleuten, Gewürzkrämern, Buchhändlelrn, Antiquaren etc.

4) Durch die Apotheker. (Wie weit sind wir wohl noch von der Zeit entfernt, seufzt der Herr Verf., wo die Pharmaceuten erklären werden, dass die Ehre ihres Standes ihnen nicht erlaube, sich mit einem so unehrlichen Gewerbe wie der Arkanenhandel sei, einzulassen?)

5) Die Buchdruckerpresse trägt heutzutage die Hauptschuld an dem massenhaften Emporwuchern des Geheimmittel-Unwesens. Das Ausbieten dieser Mittel in allen Zeitungen ist allbekannt. Dasselbe füllt einen grossen Theil der Inseraten-Spalten. Eine Haupteinnahme für alle Blätter bilden die Reclamen der Geheimmittelhändler durch ihre Anzahl nicht weniger, als durch ihren Umfang und man findet sie sogar in Amts- und Regierungsblättern. Wenige Redactionen oder Verleger sind standhaft genug, das Sündengeld der Geheimmittelhändler zurückzuweisen.

Wenige derselben sind sich des hohen Berufs der Presse zur Volksbildung und Volksveredelung so hinreichend bewusst, dass sie die Aufnahmen dieser Reclamen verweigerten. Die grosse Mehrzahl der Verleger und Redacteure — darunter sogar die der amtlichen und halbamtlichen Blätter! — steckt dieses Schandgeld ruhig ein und pocht auf juristische Straflosigkeit. Ja, manche liefern sich geradezu durch schmachvolle Contracte in die Hände der Geheimmittelverkäufer."

Zur Umgehung der Ankündigungsverbote hat sich eine weit ausgebreitete Brochüren-Literatur entwickelt, deren Urheber etwa 10 bis 15 Buchhandlungen niederen Ranges sind. In diesen Broschüren (die gewöhnl. nur ein paar Groschen kosten) findet man die Symptome, Ursachen und Folgen der in Rede stehenden Krankheit. Aber der Kern der Sache ist, dass in der Vorrede oder auf einem Schlussblatt, oder noch vorsichtiger in einem besonders beigelegten Blatte angegeben ist:

„Wer an den in der Brochüre beschriebenen Zufällen leide, habe sich unter Beilage von so und so viel baarem Gelde da und da hin zu wenden. Diese Brochüren werden tagtäglich in allen Zeitungen offen angekündigt und der Herr Verf. giebt ein Verzeichniss derselben und der darin empfohlenen Geheimmittel.

Wir finden Laurentius, der persönliche Schutz, La Mert Selbstbewahrung, Dr. Lobethal die Schwindsucht heilbar; Wundram, Strahl, Petsch u. Consorten.

Dass die genannten Geheimmittel dem Publicum als solche irgend einen Nutzen brächten, wird Niemand behaupten, der die 550 aufgezählten Mittel sich genau angesehen hat.

Die überwiegende Mehrzahl sind alle längstbekannte Stoffe und die wenigen einigermassen originellen (Podophyllin-Pillen, Pepsinplätzchen, Matico-Syrup, Cocapillen, Spilanthestinctur, Lithion als Zahnmittel) sind der ärztlichen und pharmaceut. Wissenschaft ebenfalls bekannt. Andre

moderne Geheimmittel wie Bromkalium, unterphosphorigs. Kalk, die Phenylsäure gegen Croup, die Weinsäure gegen Fussschweisse sind nicht von den sie ausbietenden Geheimnisskrämern erfunden worden. Diese beuten nur fremde Erfindungen aus.

Nicht einmal in Bezug auf Reinheit der Präparate gewährt diese schmähliche Industrie einen Vortheil. Die Finsterniss, in welcher sie lebt und der Schmutz, aus welchem sie entsprosst, spiegeln sich darin ab, dass sie die schlechtesten Rohstoffe und die miserabelsten Bereitungsweisen benutzt.

Nach diesen Thatsachen ist der Einwand, dass durch Unterdrückung des Geheimmittelwesens irgend welche heilsamen Stoffe oder kostbare Entdeckungen für die leidende Menschheit verloren gehen könnten, völlig unbegründet.

Der Herr Verfasser erörtert nun das Bedürfniss des Publikum nach gewissen Mitteln und hebt die Thatsache hervor, dass starkwirkende Arzneien, wenn sie unpassenderweise in Krankheiten angewendet werden, den Giften gleich zu achten sind.

Es ist begreiflich, dass Arzneien oft eine ganz verkehrte und meist schädliche Wirkung ausüben müssen, wenn man den Kranken vorher nicht untersucht hat und nicht weiss, was ihm fehlt. Bei den Geheimmittel-Krämern aber ist dies die Regel: ihr Leichtsinn, ihre Gewissenlosigkeit grenzt oft an culpösen Mord! Sie versenden ihre Arzneimittel, wenn nur der Patient zahlt.

Aber auch in den Fällen, wo die Geheimmittel nicht direct schaden, wirkt ihr Gebrauch in der Regel dadurch nachtheilig, dass der Patient eine rechtzeitige Hülfe durch den Arzt versäumt.

Die ganze Geheimmittel-Krämerei ist verwerflich, nicht bloss aus medicinischen Gründen, sondern vornemlich wegen des damit verbundenen systematischen Betrugs und des gewissenlosen Spiels, welches dabei mit der Leichtgläubigkeit und Aengstlichkeit der bemitleidenswerthen Kranken und sich krankdünkenden Menschheit getrieben wird, und wegen des damit verbundenen Strebens, die Menschen zu verdummen.

Die Betrügerei erreicht im Geheimmittelhandel eine Höhe, wie sie kaum in irgend einem Zweige der Industrie vorkommen dürfte.

Noch verwerflicher ist die Reclame der Geheimmittelkrämer. Da ist keine Lüge zu grob, keine Täuschung zu unehrenhaft. Es werden Namen von Personen, nebst Titel und Würden erfunden; es werden falsche gänzlich erfundene Urkunden, Zeugnisse, Krankengeschichten, Danksagungen etc. mitgetheilt Mit dem Arzneiglauben wird der Aberglaube im Volke unterhalten, um die Leichtgläubigkeit desselben auszubeuten. Jeder, der die Menschheit geistig vorwärts zu bringen wünscht, muss die Geheimmittelkrämerei wie andere Betrügereien bekämpfen helfen!

Wer soll nun den Kampf führen? a) die Gesundheits- und Medicinalpolizei, die Physici; b) alle übrige Polizeibehörden, auch die presspolizeilichen: das Ankündigen der Geheimmittel in öffentlichen Blättern muss aufhören; c) die Justizbehörden haben das Recht und die Pflicht, bei fahrlässiger oder böswilliger Körperverletzung, gegen gewerbmässigen Betrug (Beutelschneiderei, escroquérie) einzuschreiten.

Die betreffenden Bestimmungen des Strafgesetzbuches des deutschen Reiches und der Gewerbeordnung des norddeutschen Bundes reichen nach

des Herrn Verf. Meinung vollkommen aus, um einem grossen Theile der Geheimmittel und insbesondere demjenigen, über dessen Gefährlichkeit und Gemeinschädlichkeit die Aerzte fortwährend Klage führen, völlig den Garaus zu machen.

Bis diesen Augenblick sehen wir aber fast in allen Ländern die richterlichen Behörden in der Bekämpfung des Geheimmittelhandels äusserst lau und schlaff, ja manchmal geradezu parteiisch und widerwillig auftreten. Der Herr Verfasser erörtert die Ursachen dieses Mangels an Amtseifer bei den Behörden; er findet sie in der Idee des Freihandelssystems und der Gewerbefreiheit, der Verhütung einer Bevormundung des Volks, und in vorgefasster Meinung, dass es bei Verfolgung der Geheimmittelkrämer nur auf einen Schutz der innungsmässigen ärztlichen und Apotheker-Privilegien abgesehen sei.

Durch die Bestimmungen der norddeutschen Gewerbeordnung über Freigebung des Curirens, durch die Aufgebung der ärztlichen Privilegien und Schutzansprüche ist es auch den Aerzten möglich gemacht, offen gegen die Geheimmittel und deren Urheber zu reden und zu handeln, ohne Furcht, in den Verdacht zu gerathen, dass sie dieses nur im Interesse des ärztlichen Standes thun. Sie können nun dem grossen Publikum und den administrativen und juristischen Beamten bis zu den Regierungsspitzen hierauf begreiflich machen, dass der ganze Geheimmittelkram ein gemeinschädliches, in sittlicher, rechtlicher, volkswirthschaftlicher und sanitätspolizeilicher Beziehung verwerfliches Treiben ist, — ein öffentlich ausgeübter systematischer Betrug, auf Kosten unerfahrener und unwissender (kranker) Mitbürger und zum Schaden des von allen Vernünftigen und wohlmeinenden angestrebten Fortschrittes der Volksaufklärung.

Die Behörden würden folgende Maasregeln hiergegen in Anwendung bringen können:

I. In gesundheits-polizeilicher Hinsicht ist der Gebrauch der starkwirkenden, arzneikräftigen oder gifthaltigen Geheimmittel dem Gebrauche von Giften gleichzuachten und deren Verkauf ohne ein ärztliches Recept einem Jeden, auch den Apothekern, gänzlich zu verbieten.

II. Die öffentliche Ankündigung und Anpreisung von Geheimmitteln wird verboten.

III. Eine Concessionirung von Geheimmitteln findet ferner nicht statt.

Die Staatsbehörde macht dadurch, dass sie sich mit den Geheimmittelkrämern überhaupt in Unterhandlungen einlässt, sich einer Mitschuld an einem unmoralischen und verwerflichen Treiben schuldig; indem die Behörde den Verkauf und die Ankündigung von Geheimmitteln erlaubt, ertheilt sie denselben eine Weihe in den Augen leichtgläubiger, urtheilsloser Menschen und trägt somit dazu bei, dieselben zu betrügen und zu verdummen und den Glauben an geheimnissvolle Kräfte zu verbreiten und fortzupflanzen auf spätere Geschlechter.

Aber durch blosse Beamtenthätigkeit lässt sich das Geheimmittelunwesen nicht unterdrücken; es muss auch vom Publikum mitbekämpft werden, wenn es verschwinden soll. In erster Instanz müssen die Aerzte und ärztlichen Vereine dagegen wirken, mit der ausdrücklichen Betonung, dass der Geheimmittelhandel ein verunehrendes betrügerisches Gewerbe sei.

Die gleichen Anforderungen stellt der Verf. an die Apotheker. Von ihnen verlangt er ausserdem, dass sie als ein vom Staate geehrter

und privilegirter Stand, als geprüfte Männer der Wissenschaft und zur Reellität verpflichtete Staatschemiker, allen und jeden Geheimmittelhandel vermeiden und von sich abweisen sollen. Sie sollen offen erklären, dass sie mit einem so schäbigen, beutelschneiderischen Geschäft in keiner Weise zu thun haben und ihre ehrlichen Namen nicht zur Deckung oder nur scheinbaren Hebung der Geheimmittel hergeben wollen. Dies wird erzielt werden, sobald Aerzte und Publikum consequent darauf bestehen, dass aller und jeder Geheimmittelkram ein unsittliches und unehrenhaftes Gewerbe ist. Gerade der Apotheker ist im Punkte seiner persönlichen Ehrenhaftigkeit empfindlicher als jeder andere Gewerbetreibende!

Ferner muss von Seiten der Aerzte und Apotheker dafür Sorge getragen werden, dass gewisse Arzneibedürfnisse des Publikum, denen der Geheimmittelhandel gefällig entgegenkommt, auf eine reelle Weise ihre Befriedigung finden.

Endlich muss aber auch das übrige Publikum seine Schuldigkeit thun, um den Geheimmittelkram, als eine unmoralische, beutelschneiderische und volkverdummende Profession gänzlich aus der Reihe unserer Institutionen auszutilgen. Alle Organe der Presse, alle Redner und Vorstände von Volksvereinen, die Schullehrer und sogar die Geistlichen sollen hierbei mitwirken.

Alle verständigen Redactionen und Verlagshandlungen sollten die Insertionsgebühren für Geheimmittel und ihre Brochüren als Sündengeld von sich weisen.

In allen Privatgesellschaften, sowie bei allen Wahlen zu Ehrenämtern (z. B. zu Stadtverordneten, Landtagsdeputirten, Armenvorstehern etc.) sollten die Geheimmitelkrämer durch statutarische Bestimmungen oder durch stille Uebereinkunft ausgeschlossen werden. Endlich sollten sich freie Vereine gegen Charlatanerie bilden.

Zum Schluss stellt der Herr Verf. noch folgende practische Anträge als Maassregeln zur erfolgreichen Bekämpfung des Geheimmittelunwesens:

1) An den deutschen Reichstag ist das Gesuch zu stellen, dass in dem zu erwartenden Gesetz über den Gifthandel sämmtliche stark wirkende Geheimmittel den Giften gleichgestellt werden.

2) An den Reichsrath, wie an alle Einzelregierungen ist das Gesuch zu stellen, dass alle polizeilichen und richterlichen Behörden, insbesondere aber die Staatsanwaltschaften und die Pressbureau's, Anweisung erhalten, auf das Treiben der Geheimmittelkrämer und (Brochürenschreiber) scharf aufzupassen.

3) Die Regierungen sind darauf aufmerksam zu machen, dass diese Verfolgung gegen die Geheimmittel nicht desshalb nöthig sei, um Aerzte und Apotheker gegen einen etwa entstehenden Geldverlust zu schützen; — sondern deshalb, weil der Geheimmittelhandel ein betrügerisches, moralisch verwerfliches Gewerbe ist, welches ein freches Spiel mit Leben und Gesundheit der Mitmenschen treibt, das Volk durch Nährung von Aberglauben verdummt und dasselbe für eine vernunftgemässe Gesundheitspflege zur Verhütung von Krankheiten unzugänglich macht.

4) Die Regierungen sind aufzufordern, die Bemühungen von Privatleuten zur Entlarvung der Geheimmittel auch ihrerseits zu fördern (durch Untersuchung in chem. Laboratorien), die Ergebnisse aber öffentlich und amtlich bekannt zu machen.

5) Die Regierungen sind darauf aufmerksam zu machen, dass das Annoncirverbot von den Geheimmittelkrämern auf verschiedene Weise, namentlich durch ausgebotene, dem Titel nach volksbelehrende Brochüren, umgangen wird.

6) Die deutsche Reichsregierung und alle anderen Regierungen sind aufzufordern, dass sie sich mit den Geheimmittelkrämern in keiner Weise in Verkehr, Unterhandlungen, Bedingungsstellungen und Concession einlassen, sondern jede Gemeinschaft mit diesem Gewerbe als einem unehrenhaften und sittlich verwerflichen von sich und allen obrigkeitlichen Organen fernhalten.

7) Im Publikum müssen durch Wort und Schrift richtige Ansichten über das Wesen der Geheimmittel verbreitet werden.

8) Durch alle Kreise der bürgerlichen Gesellschaft muss die Ueberzeugung verbreitet werden, dass der Geheimmittelhandel ein schimpfliches Gewerbe ist und dass die ihn Betreibenden zu keinem öffentlichen Vertrauensposten gewählt und in keine anständige Privatgesellschaft aufgenommen werden sollten.

9) Man mus die Corporationen der Apotheker, der Buchhändler, der Schriftsteller u. s. w. dahin vermögen, dass sie ebenfalls die Unehrenhaftigkeit des Geheimmittelkrams grundsätzlich anerkennen und zu dessen Unterstützung in keiner Weise ihren Namen oder ihre Beihülfe hergeben, insbesondere also nicht Geheimmittel verkaufen oder ankündigen, sie mittel- oder unmittelbar empfehlen oder sie in ihren Verlagswerken, Zeitungen u. s. w. anempfehlen lassen.

Als Beilage ist der Process eines Geheimmittelkrämers (Laurentius) gegen Prof. Dr. Bock in Leipzig angefügt.

Ein ausführliches Namen- und Sachregister gestattet eine gründliche Benutzung dieses Schriftchens, das wir unseren Lesern aufs wärmste empfehlen. *H. Ludwig.*

D. Anzeigen.

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CC. Bandes zweites Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Ueber das Vorkommen von Rubidium in den Runkelrüben.

Von Dr. Emil Pfeiffer aus Jena.

In den Jahren 1864 u. 1865 war ich in einer grossen Syrupsbrennerei Nordfrankreichs beschäftigt, die zugleich auch die Raffinerie der Rübenaschen, sowie die Fabrikation von Conversionssalpeter aus Producten der Rübenaschen in sehr bedeutendem Maasstabe betrieb.

Die Rübenaschen werden durch Verdampfen der, nach dem Abdestilliren des aus dem Zucker entstandenen Alkohols resultirenden Flüssigkeiten und Calcination des Rückstandes gewonnen.

Die Zusammensetzung dieser Rübenaschen variirt je nach dem Boden zugleich aber noch mit den Jahren, indem dieselben bei beginnender Erschöpfung oder doch Ermattung eines Bodens für Rübencultur immer ärmer an Pottasche und reicher an Soda werden.

Eine Verringerung der Ausbeute an Zucker geht mit dieser Veränderung Hand in Hand, wenn dem Boden nicht eben ein Ersatz für die ihm entzogenen Salze geboten wird. Endlich hängt die Zusammensetzung der Rübenaschen auch noch von der Verfahrungsweise und den Zuthaten ab, die eine solche Fabrik in Anwendung bringt.

Im Mittel war dieselbe in jenen Jahren für die Rübenaschen Nordfrankreichs

Kohlens. Kali	30 pro Cent.
„ Natron	20 „ „
Chlorkalium	18 „ „
Schwefels. Kali	9 „ „
Unlösliche Bestandth. u. Feuchtigkeit	23 „ „
	100,00.

Durch ein erstes Eindampfen der Rohlaugen dieser Rübenaschen (salins) wurde die grösste Menge des schwefelsauren Kalis ausgeschieden, während beim darauffolgenden Erkalten ein grosser Theil des Chlorkalium herauskrystallisirt.

Durch weiteres Eindampfen scheidet sich nun die Soda mit 1 Aequivalent Krystallwasser aus und beim Erkalten nochmals eine gewisse Menge Chlorkalium, so dass die Lauge, auf 50 Grad Aräom. Baumé (1,525 spec. Gew.) angekommen, nur noch geringe Mengen beider Stoffe, hauptsächlich aber kohlens. Kali enthält.

Durch Calcination werden diese Laugen auf weisse Raffinatpottasche verarbeitet.

Von historischem Interesse für die Entwickelung der Kaliindustrie in Frankreich ist es, zu erwähnen, dass vor der Auffindung der Stassfurter Kalilager die Preisverhältnisse der Pottaschensalze ganz andre waren als heutzutage. Damals war das schwefels. Kali am geringsten geschätzt, während das Chlorkalium, als ausschliesslich verwendetes Material für die Fabrikation von Conversionssalpeter so hoch im Preise stand, dass vor meinem Hinkommen noch im Jahre 1862 in jener Fabrik die obenerwähnten Pottaschenlaugen durch Zusatz einer concentr. Lösung von spanischem Steinsalz auf Chlorkalium verarbeitet wurden.

Die entstandene Soda wurde während des Eindampfens herausgefischt und das Chlorkalium krystallisirte dann beim Erkalten der concentr. Lauge.

Als ich hinkam, wurde hingegen der Salpeter dort mittelst des in den Rübenaschen natürlich enthaltenen Chlorkalium gebildet, welche Fabrikation mir speciell oblag.

Dieses Product enthielt noch etwa 10—12 % schwefelsaures Kali, sowie eine geringe Menge kohlensaurer Alkalien, die durch Zusatz von Chlorcalcium und Salzsäure in entsprechendem Verhältniss in Chlorüre übergeführt wurden, damit man nur Kochsalz als Nebenproduct erhielt.

Zu gleicher Zeit wurden nun auch die Pottaschenlaugen von 50° Aräom. Baumé durch Eindampfen mit einem nahezu gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Chilisalpeter direkt auf Kalisalpeter verarbeitet. Kohlens. Natron wurde während der Eindampfung gezogen und der Salpeter krystallisirte während des Erkaltens der abgeheberten Laugen.

In den Mutterlaugen sammelte sich allmählig das Chlornatrium, sowie etwas schwefels. Kali, so dass während des spätern Eindampfens ein Gemisch von etwa

52—54 % Chlornatrium,
30—32 % Soda,
und 10 % schwefels. Kali

herausfiel, das unter dem Namen Soude bas degré in den Seifenfabriken eine Verwendung fand.

Diese Mutterlaugen kamen endlich an eine Grenze, wo ihre weitere Eindampfung über freiem Feuer höchst gefährlich wurde, da durch die gleichzeitige Anwesenheit von salpeters. Salzen und Schwefelcyanverbindungen das geringste Anbrennen die augenblickliche Explosion der ganzen Masse zur Folge hatte. Vor meinem Hinkommen war auch ein Paar Arbeiter auf diese Weise schrecklich verbrannt und zugleich das circa 20 Fuss hoch über dem Kessel befindliche Dach in Flammen gerathen.

Das Schwefelcyankalium, das ja einen Bestandtheil verschiedner frischer Theile von Cruciferenpflanzen ausmacht, findet sich zum grossen Theil schon als solches in den rohen Rübenaschen.

In jener Mutterlauge fand ich durch Bestimmung des Schwefels und des Kalis einen Gehalt von 33,34 % Schwefelcyanalkalien. Daneben fanden sich noch salpeters. Salz, Chlorüre, ferner Jod- und Bromverbindungen

und eine Quantität Rubidium, die einem Gehalte von 0,75% Chlorrubidium entsprach.

Durch die Mutterlaugen der gouvernementalen Salpeterraffinerie zu Paris, an die jene Fabrik bedeutende Mengen Salpeter lieferte, wurde Herr Louis Grandeau, Prof. an der Ecole normale zu Paris, zuerst auf das Vorkommen des Rubidium in den Rübenaschen aufmerksam und benutzte unsere explosible Mutterlauge zur Darstellung einer gewissen Menge dieses Metalls.

Zu dem Zwecke wurde die Mutterlauge in einem eisernen Kessel mit Sägespänen und Holzabfällen gemischt erhitzt und so verglimmen gelassen.

Der kohlige Rückstand wurde mit Wasser erschöpft und die Auszüge auf circa 35 Grad Aräom. Baumé (1,317 spec. Gew.) eingedampft.

Hierbei schied sich ein Salzgemisch von schwefels. Kali und Chlorüren, sowie etwas Soda aus, das in 1000 Grm. schon 2,81 Grm. Rubidiumchlorid enthielt. Die Mutterlauge enthielt kohlens. und schwefels. Salze, Chloride, Schwefelalkalien, unterschwefligs. Alkali nebst kleinen Mengen von Jod- und Bromverbindungen.

Sie wurde daher mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und erhitzt, wobei sich ein reichlicher Absatz von Schwefel bildete.

In die hiervon abfiltrirte und wiederum erhitzte Flüssigkeit wurde nun tropfenweise Salpetersäure gegossen, bis zur vollkommenen Austreibung des Jods und des Broms.

Die so erhaltene Lauge enthielt in 1000 Grm. 7,5 Grm. Rubidiumchlorid.

Zu seiner Gewinnung wurde die stark verdünnte Lauge zum Kochen gebracht und mit einer verdünnten Lösung von Platinchlorid oder noch besser mit einer kochend gesättigten Lösung von Chlorkaliumplatinchlorid versetzt. Der erhaltene Niederschlag werden durch mehrfaches Waschen mit kochendem Wasser von einem Gehalte an Chlorkaliumplatinchlorid befreit und das zurückbleibende Rubidiumplatinchlorid im Wasserstoffstrome reducirt.

Meinerseits bin ich ebensogut gefahren, indem ich die ursprüngliche Mutterlauge mit einer Lösung von salpeters. Bleioxyd fällte, die salpeters. Salze, mit Kohle gemischt, verpuffte und, mit Salzsäure übersättigt, die Fällung mit Chlorkaliumplatinchlorid vornahm.

Wenn es dem Chemiker, besonders vor der Entdeckung der Spectralanalyse, oft sehr schwer wurde, geringe Mengen im Boden vorhandener Substanzen selbst qualitativ nachzuweisen, so ist es um so interessanter, zu sehen, wie der pflanzliche Organismus mit Leichtigkeit und Regelmässigkeit den ihm gerade entsprechenden Bedarf an denselben zu assimiliren versteht.

Nach direkt ausgeführten Bestimmungen enthält 1 Kilogrm. der Rübenaschen Nordfrankreichs im Mittel 1,75 Grm. Rubidiumchlorid.

Nun aber werden auf 1 Hectare Land in Nordfrankreich etwa 45000 Kilogrm. Rüben gebaut.

Diese liefern:

2650 Kil. Zucker und
1325 „ Syrup.

Letzterer aber in der Operation der Brennerei
318 Liter Alkohol à 36°
und 145,75 Kilogrm. Rübenasche
mit 255 Grm. Rubidiumchlorid.

Der Kaligehalt in dieser Quantität Rübenasche würde aber betragen:

81,4 Kilogrm., Chlorkalium und der Natrongehalt
32,153 Kilogrm. Chlornatrium.

Die Rübe nimmt also diese drei Substanzen in dem Verhältniss von 255 Grm. Chlorrubidium zu 32,153 Kilogrm. Chlornatrium und 81,4 Kilogrm. Chlorkalium auf (Quantitäten, die in einem Jahre einem Hectare Boden durch die Rübe entzogen werden). Stellt man die 255 Grm. Chlorrubidium gleich 1, so kommt das Chlornatrium auf 126 und das Chlorkalium auf 331.

Ausser dem Rubidium will Prof. Grandeau auch Spuren von Caesium gefunden haben.

Während also die Rübe kein Lithion aufzunehmen scheint, hatte Taback in derselben Gegend gebaut, Kali, Rubidium und Lithium, hingegen nur Spuren von Natrium aufgenommen. Rübsen, ebenfalls in dieser Gegend gebaut, hatte nur Kali und Natron, hingegen weder Rubidium noch Lithium aufgenommen.

Jena, den 17. März 1872.

Beitrag zur Kenntniss der Opiumbasen.

Von O. Hesse.

(Schluss.)

Kryptopin.

J. Smiles, in der Fabrik von T. und H. Smith beschäftigt, beobachtete, dass sich in der Mutterlauge des salzsauren Thebaïns bald seideglänzende, leichte Nadeln abschieden, und veranlasste somit T. und H. Smith*) zur Entdeckung eines Opiumalkaloïds, das letztere Kryptopia nannten, welches wir aber nach dem hiesigen Sprachgebrauch Kryptopin nennen wollen. Später ermittelte Cook**) die Zusammensetzung dieser neuen Base, für welche derselbe die Formel $C^{23}H^{25}NO^5$ aufstellte.

Wenn man auch nicht genau bekannt ist mit den Eigenschaften der Alkaloïde, welche hier in Betracht kommen, so wird man doch erkennen, dass der Weg, den T. und H. Smith zur Reindarstellung der Base einschlugen, nicht zum Ziele führen kann. Uebrigens gestehen die Herren Smith in ihrer zweiten Abhandlung über diesen Gegenstand selbst ein, dass ihr früheres Kryptopinchlorhydrat, von dem sie an Herrn Brady in Newcastle abgaben, Thebaïnchlorhydrat enthalten habe.

---

*) Pharm. Journ. Trans. [2] VIII, 595.

**) Daselbst, 716.

Ich habe gezeigt, dass Thebaïn, wenn man es in saurer (salzsaurer oder schwefelsaurer) Lösung erwärmt, bald in das intermediäre Product Thebenin, schliesslich in Thebaïcin übergeht. Kryptopin zeigt ein ähnliches Verhalten nicht und kann daher leicht mittelst Salzsäure vom Thebaïn getrennt werden, besonders da das Kryptopinchlorhydrat nahezu unlöslich in concentrirter Salzsäure ist.

Man kann aber auch den grössten Theil des Thebaïns mittelst Weinsäure beseitigen, wobei das Kryptopinbitartrat, obgleich es schwerer löslich in Wasser ist als das entsprechende Thebaïnsalz, vollständig in der Mutterlauge bleibt. Wird letztere in der oben angeführten Weise weiter behandelt, so resultirt ein Gemenge, welches aus Kryptopin, Protopin und etwas Thebaïn besteht. Dasselbe wird nun in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Lösung so viel concentrirte Salzsäure gebracht, bis dadurch nichts mehr gefällt wird. Dabei scheidet sich das Kryptopin- und Protopinchlorhydrat ab, während das Thebaïn gelöst bleibt. Aus dem Gemisch der Chlorhydrate werden hierauf die Basen durch Ammoniak abgeschieden und dieselben mit einem Ueberschuss von Oxalsäure behandelt, welcher die Entstehung des sauren oxalsauren Kryptopins veranlasst, eines Salzes, das sich mit kaltem Wasser leicht auswaschen und von dem in der Mutterlauge bleibenden Protopin trennen lässt. Das Alkaloïd wird dann mittelst Ammoniak wieder isolirt, in Essigsäure gelöst, diese Lösung mit Thierkohle entfärbt und nach dem Erwärmen mit Ammoniak gefällt, vorausgesetzt, dass man von der Erzielung gut ausgebildeter Krystalle absieht. Will man aber letztere haben, so ist es gut, der Lösung vor dem Fällen mit Ammoniak eine erhebliche Menge heissen Alkohols zuzusetzen, oder aber das pulverförmige Alkaloïd aus kochendem Alkohol umzukrystallisiren.

Die Analysen nun, welche ich mit Kryptopin von verschiedener Bereitung ausgeführt habe, ergaben fast durchgehends etwas weniger Kohlenstoff, als die von mir dafür aufgestellte Formel verlangt, vielleicht weil dem Alkaloïd noch ein anderes Alkaloïd von gleichen Eigenschaften anhaftet.

Gelang es mir doch schon, aus dem Rohkryptopin ein Alkaloïd, das Protopin, abzuscheiden, welches dem Kryptopin in manchen Stücken äusserst ähnlich ist.

Sollte sich meine Vermuthung bezüglich der Beimengung einer andern Base zum Kryptopin in Zukunft bestätigen, so würde ich für diese Base, welche sicherlich homolog zum Kryptopin ist, die Bezeichnung Deuteropin empfehlen. Vorerst sind wir genöthigt, das von mir nach dem angegebenen Verfahren erhaltene Kryptopin als homogen und rein zu betrachten.

Bei der Analyse wurden für die bei 100° getrocknete Substanz folgende Resultate erhalten:

	Berechnet $C^{21}H^{23}NO^{5}$		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C^{21}	252	68,29	67,98	67,64	67,51	67,44	67,69	68,23
H^{23}	23	6,23	6,07	6,21	6,23	6,25	6,31	6,24
N	14	3,79	3,82	—	—	—	—	—
O^{5}	80	21,69	—	—	—	—	—	—
	369	100,00.						

Kryptopin, das ich nach dem Verfahren von T. und H. Smith darstellte, schliesslich aber, weil es mir nicht rein genug war, um es einer Analyse für werth zu halten, an Oxalsäure band, es aus dem erhaltenen Salz mit Ammoniak wieder abschied und dann analysirte, ergab 68,86 pC. C und 6,40 pC. H, mithin Zahlen, welche sich den von Cook gefundenen Zahlen bedeutend nähern; denn dieser Chemiker fand für Smith's Kryptopin

C	69,50	bis	70,20 pC.
H	6,76	bis	6,80 „
N	3,73	bis	3,77 „

Das Kryptopin ist unlöslich in Aether. Diese Angabe scheint einen Widerspruch zu enthalten, denn oben ist ja angeführt worden, dass ich diese Base mittelst Aether erhalten habe. Dagegen muss vorgebracht werden, dass gleichzeitig mit dem Kryptopin noch viele andere, zum Theil amorphe Basen extrahirt wurden, welche sicher die Wanderung des Kryptopins in den Aether veranlassten. Uebrigens löst Aether

frisch gefälltes Kryptopin erheblich auf, doch scheidet es sich nach einiger Zeit in kleinen Rhomboëdern wieder ab.

Siedender Alkohol löst das Alkaloïd in geringen Mengen auf und scheidet den grössten Theil desselben, jedoch erst im Laufe längerer Zeit, in kurzen sechsseitigen Prismen und körnigen Krystallen ab. Terpenthinöl, Benzin und Petroleumäther lösen selbst bei ihren Siedetemperaturen sehr wenig von dem Alkaloïd auf. Als das beste indifferente Lösungsmittel für das Kryptopin ist, wie auch schon von T. und H. Smith hervorgehoben worden ist, das Chloroform zu bezeichnen.

Ammoniak, Kali- und Natronlauge geben zwar in der Lösung eines Kryptopinsalzes einen weissen amorphen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag, aber es bleibt immerhin eine gewisse, wenn auch sehr geringe Menge der organischen Base in Lösung. Von dieser Thatsache kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man ein paar Tropfen der Lösung in concentrirte eisenoxydhaltige Schwefelsäure fallen lässt, wodurch letztere blau gefärbt wird. Uebrigens habe ich schon früher angeführt, dass das Laudanin gleichzeitig mit etwas Kryptopin erhalten werde, somit letzteres aus alkalischer Lösung, und eine Analyse davon hat mir gezeigt, dass die elementare Zusammensetzung des so erhaltenen Kryptopins vortrefflich zur Formel $C^{21}H^{23}NO^{5}$ passt.

Kryptopin wird, mit concentrirter Salpetersäure übergossen, für den ersten Augenblick nicht gefärbt, doch bald wird die Lösung orangefarben und die Base in Nitrokryptopin verwandelt.

Reine concentrirte Schwefelsäure färbt das Alkaloïd bei circa 20° gelb; es ziehen sich aber bald gelbe Streifen von den Krystallen der Base hinweg, welche sich sehr rasch violett und eben so die Säure färben, bis sich endlich die ganze Lösung dunkelviolett färbt. Mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure wird sogleich eine dunkelviolette Lösung erzielt. In beiden Fällen werden die Lösungen, wenn man sie auf circa 150° C. erhitzt, schmutzig grün. Wenn die Schwefel-

säure eine Spur Chlor oder unterchlorige Säure enthält, so färbt sie sich mit Kryptopin ebenfalls dunkelviolett.

Das Kryptopin schmilzt bei 217° C.; doch tritt bei dieser Temperatur schon Zersetzung der Substanz ein, welche sich durch eine gewisse braune Färbung der Schmelze bemerklich macht und in dem Maasse fortschreitet, als das Erhitzen anhält. Es enthält kein Krystallwasser, zeigt daher beim Erhitzen keinen Verlust.

Das Kryptopin ist ein starkes Alkaloïd und bläut dem entsprechend in alkoholischer Lösung eben so leicht rothes Lackmuspapier, wie es die stärksten Säuren neutralisirt. Die Salze des Kryptopins schmecken anfangs bitter und hintennach brennend scharf, an Pfeffermünzöl erinnernd. Mit wenigen Ausnahmen zeigen diese Verbindungen die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich aus ihren Lösungen anfänglich als gallertartige Massen abzuscheiden.

Salzsaures Kryptopin. — Nach T. und H. Smith bildet Kryptopin mit Salzsäure ein neutrales und ein saures Salz, welche Verbindungen Cook der Analyse unterwarf und dafür die Formeln

$C^{23}H^{25}NO^{5},HCl + 5H^{2}O$, resp. $C^{23}H^{25}NO^{5},2HCl + 6H^{2}O$

aufstellte. Unstreitig wurden die Herren Smith bei der Darstellung des angeblich sauren Salzes durch das Verhalten des salzsauren Kryptopins, durch Salzsäure aus seiner Lösung gefällt zu werden, getäuscht und haben dann von Cook ein freie Salzsäure enthaltendes Präparat untersuchen lassen. Das Kryptopin bildet mit dieser Säure, wie auch alle anderen Opiumalkaloïde, nur eine Verbindung, in welcher gleiche Aequivalente von Base und Säure enthalten sind, nur kann diese Verbindung im vorliegenden Falle mit verschiedenem Wassergehalt erhalten werden.

Die Verbindung mit $6H^{2}O$ wird erhalten, wenn man die Base in der Wärme genau mit verdünnter Salzsäure sättigt, oder wenn man die Auflösung der Base in irgend einer Säure mit Salzsäure in der Wärme vermischt. In letzterem Falle wird das Salz in zarten, weissen Prismen erhalten, die beim Trocknen an der Luft sehr zusammenschrumpfen und schliess-

lich wohl auch eine hornartige Masse bilden. Wenn solche zu einem feinen Pulver zerrieben wird, so dunstet daraus die anhaftende Säure ab. Wasser und Alkohol lösen das Salz sehr leicht, Salzsäure, sowie Kochsalzlösung äusserst wenig, Aether und Chloroform gar nicht.[1]

Das aus neutraler Lösung erhaltene Salz ist anfangs meist gallertartig, später bilden sich in der Masse weisse Krystallpunkte und schliesslich bildet die Masse eben solche Krystalle, wie das aus saurer Lösung erhaltene Salz. Von dem Krystallwasser, welches in dieser Verbindung enthalten ist, entweicht ein erheblicher Theil im Exsiccator, der Rest bei 100°, doch scheint es, dass im letzteren Falle immer etwas Salzsäure frei wird. Bei 125° färbt sich das Salz gelb und wird es im Contact mit Chlorzink erhitzt, so bildet sich eine Substanz, die aus Aether in concentrisch gruppirten, weissen Nädelchen krystallisirt. Die Menge der so entstandenen neuen Substanz ist verhältnissmässig sehr gering.

Analysen

von Salz aus neutraler Lösung und

von Salz aus saurer Lösung ergaben die Formel

$$C^{21}H^{23}NO^5,HCl + 6H^2O.$$

Ein Salz mit weniger Krystallwasser, als vorstehende Verbindung enthält, entsteht, wenn man z. B. oxalsaures Kryptopin mittelst Chlorcalcium von Oxalsäure befreit und dabei einen kleinen Ueberschuss von letzterem anwendet; sie bildet sich aber auch beim Vermischen der salzsauren Lösung des Chlorhydrats mit Kochsalzlösung bei niederer Temperatur.

Die Formel dieses Salzes ist

$$C^{21}H^{23}NO^5,HCl + 5H^2O.$$

Cook fand für das neutrale, wie es scheint, etwas verwitterte Salz Zahlen, welche ebenfalls zu der Formel

$$C^{21}H^{23}NO^5,HCl + 5H^2O$$

führen.

Salzsaures Kryptopin-Platinchlorid. — Die wässerige Lösung des Chlorhydrats giebt, mit Platinchlorid in der Kälte vermischt, eine copiöse, aus zarten, fast weissen

Nädelchen bestehende Masse. War die Lösung erwärmt und nicht zu sehr concentrirt, so scheidet sich aus derselben das Platinsalz erst beim Erkalten ab, und zwar in blassgelben, äusserst zarten, in ihrer Form den Narceïnkrystallen ähnlichen Prismen. Wird die Lösung längere Zeit im Kochen erhalten, so scheidet sich aus der erkaltenden Lösung ein schön gelbes Krystallpulver ab.

Die Krystalle der ersteren Art schrumpfen beim langsamen Trocknen an der Luft zu einer harten Masse zusammen, während das Krystallpulver (die Krystalle der zweiten Art) beim Trocknen keine sichtliche Aenderung erleidet. Bisweilen verwandeln sich die zarten Prismen plötzlich in schwere, dunkelgelbe Krystalle. Diese Umsetzung beruht lediglich auf einer Umlagerung der Molecule, wobei gleichzeitig Wasser austritt, ohne dass das Kryptopin selbst alterirt würde; denn wenn das schwere Krystallpulver mit Kaliumbitartrat gekocht wird, so geht das unveränderte Alkaloïd in die Lösung über und lässt sich daraus die gelatinöse Form des Platinsalzes leicht wieder erhalten.

Das Doppelsalz löst sich in kochendem Wasser ziemlich leicht auf, besonders wenn etwas HCl zugegen ist, und krystallisirt beim Erkalten desselben, da es sich in kaltem Wasser kaum löst.

Die lufttrockene Verbindung der ersten Art besitzt die Formel

$$(C^{21}H^{23}NO^5,HCl)^2 + PtCl^4 + 6H^2O.$$

Die Krystalle der zweiten Art sind =

$$(C^{21}H^{23}NO^5,HCl)^2 + PtCl^4 + H^2O.$$

Salzsaures Kryptopin-Goldchlorid. — Auf Zusatz von Goldsolution zu einer schwach erwärmten, verdünnten, wässerigen Lösung des Chlorhydrats entsteht eine milchige Trübung und bald erfolgt die Abscheidung eines dunkelgelben, amorphen Pulvers des Doppelsalzes, welches sich in heisser, verdünnter Salzsäure etwas auflöst und sich dann aus der erkaltenden Lösung in orangerothen Warzen abscheidet.

Salzsaures Kryptopin-Quecksilberchlorid. — Die verdünnte, wässerige Lösung des Chlorhydrats giebt, wenn sie gelinde erwärmt und dann mit Sublimatlösung vermischt wird, weisse, aus kleinen Prismen bestehende Warzen, die sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser lösen. Ist indess die Lösung des Chlorhydrats concentrirt, so bildet sich eine gallertartige Fällung, welche sich beim Auswaschen mit kaltem Wasser in ein weisses Krystallmehl umsetzt, wahrscheinlich in Folge eintretender Zersetzung. Für das lufttrockene Krystallpulver wurde die Formel

$$C^{21}H^{23}NO^5, HCl + HgCl^2 + H^2O$$

ermittelt.

Jodwasserstoffsaures Kryptopin. — Die wässerige Lösung des essigsauren Kryptopins giebt auf Zusatz von Jodkaliumlösung eine gallertartige Ausscheidung, die sich allmählig in zarte, weisse Prismen umsetzt, welche sich sehr leicht in Wasser lösen, aber in Jodkaliumlösung unlöslich sind.

Essigsaures Kryptopin. — Verdünnte Essigsäure wird beim Erwärmen leicht vom Kryptopin neutralisirt, worauf beim Erkalten die Lösung zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrt, in welcher sich nach Verlauf von einigen Tagen weisse Pünktchen bilden, von denen aus die Krystallisation erfolgt. Doch findet man selbst nach sehr langer Zeit Gallertpartieen zwischen den zarten, weissen Prismen des krystallisirten Salzes eingestreut. Wasser löst das Salz äusserst leicht.

Neutrales schwefelsaures Kryptopin, das man erhält, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit einem Ueberschuss des Alkaloïds kocht, lässt sich schwer in Krystallen darstellen. In der Regel erstarrt seine Lösung zu einer kleisterartigen Masse, die keine Spur von Krystallisation zeigt. Das neutral reagirende Salz löst sich sehr leicht in Wasser, namentlich beim Erwärmen desselben. Verdünnte Schwefelsäure bringt die wässerige Lösung sofort zum Erstarren.

Saures chromsaures Kryptopin entsteht auf Zumischen von Kalibichromatlösung zu einer verdünnten Auflösung

des neutralen schwefelsauren Kryptopins, wobei eine gallertartige, aus zarten gelben Prismen bestehende Fällung erzielt wird. Das neue Chromat löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser auf. Beim Trocknen in gelinder Wärme verwandelt sich die compacte gelbe Masse in ein loses Krystallpulver und verliert dann bei 100° etwas Wasser, das als Krystallwasser zu betrachten ist. Der so getrockneten Verbindung kommt die Formel zu:

$$(C^{21}H^{23}NO^{5})^{2}, Cr^{2}H^{2}O^{7}.$$

Salpetersaures Kryptopin wird in kleinen, weissen Prismen erhalten, welche sich in heissem Wasser leicht, schwieriger in kaltem Wasser lösen und sich bei überschüssiger Salpetersäure leicht in salpetersaures Nitrokryptopin verwandeln.

Neutrales oxalsaures Kryptopin. — Wenn eine Auflösung von Oxalsäure in Wasser mit einem Ueberschuss von Kryptopin gekocht wird, so nimmt die Lösung bald eine neutrale Reaction an. Wird diese heisse Lösung von dem Ungelösten getrennt und erkältet, so scheiden sich einige kleine Krystalle ab, welche grosse Aehnlichkeit mit der freien Base haben. Nachdem diese Krystalle beseitigt sind und die Lösung auf ein geringes Volumen gebracht worden ist, krystallisirt das neutrale Salz in langen, weissen, asbestartigen Nadeln, aber fast gleichzeitig hat eine gewisse Zersetzung statt, der Art nemlich, dass sich freie Base und dem entsprechend das saure Salz abscheidet. Heisses Wasser entzieht dann dem Rückstand nicht nur neutrales oxalsaures Kryptopin, sondern auch das entstandene Bioxalat, während die freie Base ungelöst zurückbleibt. Die heisse, wässerige Lösung des Neutralsalzes gelatinirt beim Erkalten und liefert nach einiger Zeit grössere schiefwinkelige Tafeln, denen aber immer Krystalle des sauren Salzes beigemischt sind.

Saures oxalsaures Kryptopin ist leicht darzustellen. Kocht man nemlich das Alkaloïd mit einem Ueberschuss von Oxalsäure, so löst sich ersteres auf, worauf sich bald das saure Salz als ein weisses, krystallinisches Pulver ausscheidet. In dem Falle, dass die Lösung sehr verdünnt

ist oder dass sich das Salz sehr langsam abscheiden kann, wird es in ziemlich grossen Rhomboëdern erhalten. Das Kryptopinbioxalat ist wasserfrei, fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kochendem Wasser und bedarf von Wasser bei 12° C. das 330-fache zur Lösung.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zu der Formel

$$C^{21}H^{23}NO^5, C^2H^2O^4.$$

Neutrales weinsaures Kryptopin. — Wenn Weinsäurelösung in der Wärme mit einem Ueberschuss der Base behandelt wird, so resultirt eine neutrale Lösung, welche beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrt, in der keine Spur von Krystallisation zu entdecken ist. Das Salz löst sich sehr leicht in Alkohol, ebenso in Wasser. Letztere Lösung giebt auf Zusatz von Weinsäure keine Fällung, dagegen erzeugt in der mässig concentrirten Lösung verdünnte Schwefelsäure einen weissen, gallertartigen Niederschlag, desgleichen Phosphorsäure und Salzsäure, weniger leicht concentrirte Salpetersäure.

Saures weinsaures Kryptopin,

$$C^{21}H^{23}NO^5, C^4H^6O^6 + 4H^2O,$$

wird beim Auflösen von Kryptopin in einem Ueberschuss von Weinsäure erhalten. In der Regel scheidet sich aus der erkaltenden Lösung eine Gallerte ab, die sich bald in kleine, weisse Prismen umsetzt. Das Bitartrat löst sich sehr leicht in heissem Wasser und Alkohol, indess schwer in kaltem Wasser. So wurde z. B. gefunden, dass sich 1 Theil Salz bei 10° C. in 167 Theilen Wasser löse.

Bei 100° getrocknetem Salz =

$$C^{21}H^{23}NO^5, C^4H^6O^6.$$

Pikrinsaures Kryptopin. — Die heisse, wässerige Lösung des Chlorhydrats giebt auf Zusatz von Kaliumpikrat einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher aus kleinen, kugelförmig aggregirten Prismen besteht, die sich sehr schwer in heissem Wasser lösen. Kochender Alkohol löst

namhafte Mengen des Salzes und scheidet beim Erkalten hübsche gelbe, sternförmig gruppirte Prismen ab.

Die Formel des lufttrockenen Salzes

$$= C^{21}H^{23}NO^5, C^6H^3(NO^2)^3O + H^2O.$$

Nitrokryptopin.

Diese Substanz bildet sich leicht aus dem Kryptopin beim Behandeln desselben mit verdünnter Salpetersäure. Am Besten nimmt man auf 1 Theil Base 20 Theile Salpetersäure von 1,06 spec. Gewicht und setzt das Gemisch etwa 8 Stunden lang einer Temperatur von 50 bis 60° C. aus. Nimmt man stärkere Salpetersäure, so ist die Reindarstellung der nitrirten Substanz mit grossen Schwierigkeiten verbunden, auch ist dann die Ausbeute eine bedeutend geringere, als wenn man verdünnte Säure anwendet. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass sich lauter schwere, körnige Krystalle gebildet haben; auch gelatinirt die Lösung beim Erkalten nicht. Die Krystalle werden von der darüber stehenden Lösung getrennt, mit Ammoniak zersetzt und das sich ausscheidende Alkaloïd an Essigsäure gebunden. Nachdem die essigsaure Lösung mit Thierkohle behandelt worden ist, wird sie in der Wärme mit Ammoniak gefällt, wobei ein gelber, amorpher Niederschlag entsteht, der sich bald in kleine Prismen umsetzt.

Das Nitrokryptopin, in vorstehender Weise erhalten, bildet ein dunkelgelbes, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver. Wird es in siedendem Alkohol gelöst, so scheidet es sich aus demselben beim Erkalten in hübschen blassgelben Tafeln und Prismen ab. Kochender Alkohol, sowie Aether lösen das Nitrokryptopin bedeutend leichter, als das Kryptopin. Besonders leicht löst es sich im Chloroform, welches das Alkaloïd beim Verdunsten in Form einer braungelben, halbkrystallinischen Masse zurücklässt.

Reine concentrirte Schwefelsäure färbt das Alkaloïd blutroth, löst es dann mit braungelber Farbe, welche beim Erhitzen

anfangs dunkelviolett, später schwarzbraun wird. Ein Eisenoxydgehalt der Säure modificirt die Reaction nicht.

Kalilauge löst die Nitrobase nicht, ebenso wenig kaltes Wasser, dagegen löst Ammoniak erhebliche Mengen Nitrokryptopin auf und giebt dasselbe beim Schütteln mit Aether an letzteren ab.

Das Nitrokryptopin schmilzt bei 185° C. zu einer braungelben Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt das Alkaloïd erst und verpufft schliesslich. Geschieht das Erhitzen der Substanz im Sauerstoffgase, so erfolgt die Zersetzung ziemlich lebhaft. Das Nitrokryptopin erleidet bei 100° keinen Verlust, enthält auch kein, etwa bei höherer Temperatur austreibbares Krystallwasser.

Die Analyse führte zu der Formel $C^{21}H^{22}(NO^{2})NO^{5}$.

Das Nitrokryptopin hat also dieselbe procentische Zusammensetzung wie das krystallisirte Nitropapaverin; allein wenn das Nitrokryptopin mit Säuren sich verbindet, so scheidet es kein Wasser aus. Es färbt sich mit Eisenchlorid nicht, schmeckt schwach bitter und bläut in alkoholischer Lösung rothes Lackmuspapier. Es sättigt die Säuren vollkommen und bildet damit Salze, die mehr oder weniger die Eigenschaft besitzen, sich aus ihren Lösungen gelatinös abzuscheiden. Mehre Salze zersetzen sich schon bei ziemlich niederer Temperatur.

S a l z s a u r e s N i t r o k r y p t o p i n kann in blassgelben zarten Prismen erhalten werden, meist aber ist es gelatinös und nach dem Trocknen an der Luft stellt es in allen Fällen eine gelbe, hornartige Masse dar. Es löst sich sehr leicht in heissem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten als Gallerte ab. Eben so bewirken Chlorcalcium, Chlorbaryum, Kochsalz, concentrirte Salzsäure stets eine gelatinöse Ausscheidung des Salzes. Das Salz schmeckt sehr bitter und reagirt nicht auf blaues Lackmuspapier.

Im Exsiccator wird das neue Chlorhydrat wasserfrei und zeigt dem entsprechend auf 70° C. erhitzt keinen weiteren Verlust. Allein die Farbe des Salzes geht in Stahlgrün

über und schliesslich schwärzt sich dasselbe, wenn die Temperatur etwas erhöht wird, so dass der bei 100⁰ stattfindende Verlust nur durch beginnende Zersetzung veranlasst ist. Das in dieser Weise veränderte Salz löst sich in Wasser mit braunrother Farbe unter Zurücklassung schwarzbrauner Flocken und giebt auf Zusatz von Ammoniak einen schön rothen, bald krystallisirenden Niederschlag eines Gemenges von Nitrokryptopin und Zersetzungsproducten.

Die Analyse führte zu der Formel

$$C^{21}H^{22}(NO^2)NO^5,HCl + 3H^2O.$$

Salzsaures Nitrokryptopin-Platinchlorid fällt aus der heissen, wässerigen Lösung des Nitrokryptopinchlorhydrates auf Zusatz von Platinchlorid als ein dunkelgelbes Krystallpulver aus; ist jedoch die Lösung nicht erwärmt, so gesteht dieselbe zu einer gelblich-weissen Gallerte, welche sich beim Auswaschen mit kaltem Wasser, sowie beim Trocknen an der Luft in das dunkelgelbe körnige Salz umsetzt.

Die Formel =

$$(C^{21}H^{22}(NO^2)NO^5,HCl)^2 + PtCl^4 + 10H^2O.$$

Das Platinsalz löst sich schwer in heissem, nicht in kaltem Wasser und verträgt beim Trocknen die Temperatur von 120⁰ ohne Zersetzung zu erleiden.

Salzsaures Nitrokryptopin-Quecksilberchlorid bildet ein blassgelbes, amorphes Pulver, das sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löst. Die letztere Lösung trübt sich beim Erkalten milchig.

Jodwasserstoffsaures Nitrokryptopin wird durch Wechselzersetzung von Chlorhydrat und Jodkalium erhalten, und stellt anfangs blassgelbe, äusserst zarte Prismen dar, welche sich aber bald in dunkelgelbe körnige Krystalle umsetzen. Es löst sich leicht in Wasser und ist unlöslich in Jodkaliumsolution.

Salpetersaures Nitrokryptopin. — Beim Vermischen der essigsauren Lösung des Nitrokryptopins mit Salpetersäure entsteht sogleich eine gelatinöse, aus zarten Prismen bestehende Abscheidung des Nitrats, welches sich aber

bald in körnige, dunkelgelbe Krystalle umsetzt. Das Nitrat ist unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser, löst sich aber in reinem, kalten Wasser etwas auf. Kochendes Wasser löst das Salz ziemlich schwer und scheidet einen Theil desselben beim Erkalten in kleinen Prismen ab.

Es enthält kein Krystallwasser und erträgt die Temperatur von 100°, ohne zersetzt zu werden, aber bei höherer Temperatur verpufft es.

Die Analyse führte für dieses Salz zu der Formel

$$C^{21}H^{22}(NO^2)NO^5, NHO^3.$$

Das salpetersaure Nitrokryptopin hat somit dieselbe Zusammensetzung wie das salpetersaure Nitropapaverin.

Chromsaures Nitrokryptopin besteht aus kleinen, gelben Prismen, die sich schwer in kaltem Wasser lösen und sich am Lichte braun färben.

Pikrinsaures Nitrokryptopin. — Salzsaures Nitrokryptopin giebt mit pikrinsaurem Kali in der Wärme eine gelbe, gelatinöse Fällung des Pikrates, welches sich späterhin in mikroskopisch kleine Krystalle umsetzt.

Essigsaures Nitrokryptopin krystallisirt in blassgelben, zarten Prismen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Neutrales oxalsaures Nitrokryptopin entsteht, wenn die heisse Lösung des folgenden Salzes genau mit Ammoniak neutralisirt wird, worauf dieselbe beim Erkalten eine fadige, gelbe Masse des neutralen Salzes abscheidet. Das neutrale oxalsaure Nitrokryptopin löst sich sehr schwer in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, dunkelgelben Prismen; auch löst es sich ziemlich schwer in kaltem Wasser. Von Wasser bedarf z. B. 1 Theil krystallisirtes Salz bei 16° C. 148 Theile zur Lösung.

Das Salz enthält eine beträchtliche Menge Krystallwasser, von welchem 11 Mol. H^2O beim Trocknen im Exsiccator entweichen, während der Rest = 1 Mol. H^2O erst bei 100 bis 110° entfernt werden kann.

Die Analysen führten zu der Formel:

$$2C^{21}H^{22}(NO^2)NO^5, C^2H^2O^4 + 12H^2O.$$

Saures oxalsaures Nitrokryptopin wird beim Auflösen der Base in einem Ueberschuss von Oxalsäure erhalten. Es bildet kleine, dünne, blassgelbe Prismen, welche sich bisweilen beim Trocknen an der Luft, manchmal sogar in der Mutterlauge selbst in schwefelgelbe, kurze, schwere Prismen umsetzen, wobei ein Theil des Krystallwassers austritt. Werden die dünnen Prismen im Exsiccator getrocknet, so verlieren sie dann bei 100° nichts mehr an ihrem Gewicht, bei 110 bis 115° tritt aber ein neuer Verlust ein und dann wird das Salz wasserfrei. Steigert man die Temperatur, nachdem das Gewicht constant geworden ist, auf etwa 120 bis 125°, so zeigt sich abermals ein Verlust, der indess durch die Zersetzung des Salzes veranlasst ist.

Das im Exsiccator getrocknete Salz besitzt die Formel

$$C^{21}H^{22}(NO^2)NO^5, C^2H^2O^4 + H^2O.$$

Das lufttrockene Salz

$$= C^{21}H^{22}(NO^2)NO^5, C^2H^2O^4 + 3H^2O.$$

Besonders bemerkenswerth dürfte sein, dass das im Exsiccator getrocknete Salz genau dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das saure oxalsaure Nitropapaverin. Auch scheint dem oben erwähnten schwefelgelben Salze zufolge der Oxalsäurebestimmung die gleiche Formel zuzukommen.

Saures weinsaures Nitrokryptopin. — Wird die Base in einem Ueberschuss von Weinsäure gelöst, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung eine gelbe, gelatinöse Masse aus, die nur Spuren von Krystallisation zeigt. Nur dann, wenn eine geeignete Concentration der Lösung und günstige Temperatur statthat, lässt sich das Salz in zarten, gelben Prismen erhalten, welche gleichwohl beim Trocknen eine hornartige Masse bilden. Das Salz löst sich leicht in Wasser.

Neutrales schwefelsaures Nitrokryptopin. — Wenn verdünnte Schwefelsäure in der Wärme mit dem Alkaloïd gesättigt wird, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung anfangs eine gelatinöse Masse ab, die sich in fädige Krystalle umsetzt, welche sich sehr leicht in Wasser und Weingeist lösen und neutral reagiren.

Protopin.

Das Protopin wird gleichzeitig mit dem Kryptopin durch Salzsäure gefällt, und bleibt dann, wenn das Gemenge in einem Ueberschuss von Oxalsäure gelöst wird, in der Mutterlauge des Kryptopinbioxalats. Diese Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, von welchem die Basen, Protopin und etwas Kryptopin, an verdünnte Salzsäure übergeführt werden. Vermischt man dann die lauwarme Lösung mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich bald das Protopinchlorhydrat, gemengt mit etwas Kryptopinchlorhydrat, ab. Das erstere Salz ist schwer, körnig und haftet fest an den Glaswandungen an, das letztere Salz dagegen leicht und lässt sich durch Abspülen mit kaltem Wasser oder, wenn man einen kleinen Verlust von Protopinchlorhydrat nicht scheut, durch Abspülen mit lauwarmem Wasser entfernen. Das ungelöste Protopinsalz wird zunächst durch Digestion mit verdünntem Ammoniakliquor zersetzt, die Base an Essigsäure gebunden, diese Lösung mit Kohle behandelt und auf Zusatz von etwas Weingeist mit Ammoniak gefällt.

Das Protopin wird auf diese Weise als ein weisses, krystallinisches Pulver erhalten. Will man es in besser ausgebildeten Krystallen haben, so ist nur nöthig, das Alkaloïd aus kochendem Weingeist umzukrystallisiren, doch nehmen auch hier die Krystallaggregate keine besonders bemerkenswerthen Dimensionen an. Wasser löst das Protopin nicht, schwierig siedender Alkohol, kochendes Benzin und Aceton, während letztere Lösungsmittel in der Kälte fast nichts von der Base lösen. Chloroform löst das Protopin mässig, indess besser als alle anderen Lösungsmittel. Aether löst das gefällte Protopin sehr wenig, wird aber die wässerige Lösung eines Protopinsalzes mit Ammoniak gefällt und sogleich mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt der letztere beträchtliche Mengen der Base auf und scheidet einen Theil davon nach kurzer Zeit ab. Diese Ausscheidungen sind ganz charakteristisch für das Protopin, denn sie bestehen aus äusserst kleinen Prismen, die zu Warzen, bisweilen auch zu Kügelchen vereinigt sind, genug in Formen, wie sie kein anderes Opiumalkaloïd in so ausgezeich-

neter Weise bildet. Das Kryptopin, mit welchem das Protopin allenfalls verwechselt werden könnte, lässt sich leicht in dieser Weise unterscheiden, da es sich, wie oben angeführt wurde, aus Aether in kleinen Rhomboëdern abscheidet.

Das Protopin ist vollkommen unlöslich in Kali- und Natronlauge, löst sich aber in Ammoniak etwas auf. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung.

Concentrirte Salpetersäure löst das Protopin in der Kälte farblos, aber die geringste Erwärmung veranlasst eine gelbe Färbung der Lösung. Concentrirte, reine Schwefelsäure löst das Alkaloïd bei circa 20° anfangs mit gelber Farbe, dann wird aber die Lösung roth, endlich bläulich-roth. Enthält indess die Schwefelsäure etwas Eisenoxyd, so löst sich das Alkaloïd sogleich mit dunkelvioletter Farbe. Bei circa 150° verhalten sich letztere beiden Lösungen vollkommen gleich, insofern sie sich schmutzig braungrün färben.

Bei 202° C. schmilzt das Alkaloïd, bräunt sich jedoch etwas und zersetzt sich, längere Zeit bei dieser Temperatur erhitzt, mehr und mehr. Bei 100° zeigt es keinen Verlust und enthält kein Krystallwasser.

Die Analyse dieser interessanten Substanz führte zu der Formel

$$C^{20}H^{19}NO^{5}.$$

	Berechnet nach $C^{20}H^{19}NO^{5}$		Versuch I.	Versuch II.
C^{20}	240	67,98	67,70	67,71
H^{19}	19	5,38	5,55	5,52
N	14	3,97	—	—
O^{5}	80	22,67	—	—
	353	100,00.		

Da ich von diesem Alkaloïd nur circa 1,5 Grm. erhielt, obgleich ich solche Mengen Material in Arbeit nahm, die gegen 80 Grm. Kryptopin darzustellen gestatteten, so habe ich von einer Stickstoffbestimmung abgesehen und mich damit begnügt, das Atomgewicht dieser Base aus dem Platinsalz

abzuleiten, während noch etwas Substanz übrig blieb, um damit noch einige weitere Studien machen zu können.

Das Protopin reagirt in alkoholischer Lösung stark basisch und neutralisirt die Säuren, damit Salze bildend, die nicht gelatiniren, sich also wesentlich von den entsprechenden Kryptopinsalzen unterscheiden. Die Lösungen dieser Verbindungen schmecken bitter. Mit folgenden Salzen habe ich mich etwas eingehender beschäftigt.

Salzsaures Protopin wird in grösseren, anscheinend rhombischen Prismen erhalten, welche sich sehr schwer in kaltem und heissen Wasser lösen. Concentrirte Salzsäure bewirkt eine pulverig krystallinische Fällung in der wässerigen Lösung des Salzes.

Die Krystalle haben einige Aehnlichkeit mit dem Papaverinchlorhydrat, aber letzteres giebt eine schwach saure Lösung, während jene Krystalle eine neutrale Lösung liefern.

Salzsaures Protopin-Platinchlorid ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich mit kaltem Wasser leicht auswaschen lässt und nach dem Trocknen an der Luft ein dunkelgelbes Pulver darstellt. Dieses Doppelsalz löst sich wenig in kaltem Wasser.

Lufttrocken =

$$(C^{20}H^{19}NO^5, HCl)^2 + PtCl^4 + 2H^2O.$$

Saures weinsaures Protopin schiesst in kleinen, weissen Prismen an, wenn das Alkaloïd in einem Ueberschuss von Weinsäure unter Anwendung von Wärme gelöst wird. Das Salz löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Saures oxalsaures Protopin bildet kleine, weisse, aus concentrisch gruppirten Prismen bestehende Warzen. Kochendes Wasser löst das Salz sehr leicht auf, dagegen löst kaltes Wasser sehr wenig von dem Salze auf, jedoch relativ mehr als von dem entsprechenden Kryptopinsalz.

Schwefelsaures Protopin krystallisirt leicht in weissen, kleinen Nadeln.

Laudanosin.

Das Laudanosin wird bei der oben angeführten Art der Darstellung mit etwas Thebaïn, Kryptopin und Spuren Protopin gemengt erhalten, von welchen Alkaloïden es sich bis auf äusserst kleine Reste mittelst Aether trennen lässt, indem es sich in Aether sehr leicht löst, während sich genannte Basen darin in bei weitem geringerem Maasse lösen. Der Aether wird dann verjagt, der Rückstand in Essigsäure gelöst und die schwach saure Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Jodkalium gefällt, wodurch das Laudanosinjodhydrat als ein anfangs weisses, später gelblich werdendes Krystallpulver erhalten wird, während die etwa noch vorhandenen Spuren der obengenannten Beimengungen in der Lösung bleiben. Aus dem Jodhydrat wird endlich die Base mittelst Ammoniak abgeschieden, dieselbe in Essigsäure gelöst, diese Lösung mit Thierkohle behandelt und das Alkaloïd wieder mit Ammoniak gefällt.

Das Laudanosin wird so in weissen Flocken erhalten, die bald krystallinisch werden und dann leichte, weisse Massen bilden. Wird das Alkaloïd in kochendem Benzin gelöst, so scheiden sich aus der erkaltenden Lösung prächtig weisse Nadeln aus. In gleicher Weise lässt es sich aus Alkohol in hübschen Prismen erhalten, jedoch nur dann, wenn das Alkaloïd ganz rein ist. Aus Aether endlich lässt es sich in weissen, blumenkohlartigen Massen gewinnen.

Das Laudanosin löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in siedendem Benzin und Petroleumäther und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösungen zum grössten Theil wieder ab. Alkohol, Aceton und Chloroform lösen das Alkaloïd äusserst leicht, während 1 Theil Substanz bei 16° C. 19,3 Theile Aether zur Lösung erfordert.

Kali- und Natronlauge lösen das Alkaloïd nicht im Geringsten auf und auch verdünnte Kalkmilch wirkt auf dasselbe nur spärlich lösend ein. Wenn seine Salzlösung mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Ammoniak zersetzt wird, so trübt sich anfangs die Lösung, bald aber wird die-

selbe klar und dann scheiden sich kleine, weisse Prismen der Base aus, während ein äusserst geringer Theil davon gelöst bleibt und mittelst Aether der ammoniakalischen Lösung entzogen werden kann.

Das Laudanosin schmilzt bei 89° C. zu einer farblosen Masse, welche beim Erkalten anfangs zähe wird, später aber doch krystallinisch erstarrt. Bei etwa 110° zeigen sich in der Schmelze in Folge beginnender Zersetzung rothe Streifen; indess lässt sich der noch unzersetzte Theil sehr leicht wieder farblos daraus erhalten. Es ist nicht fähig, wenn es höher erhitzt wird, zu sublimiren.

Das Laudanosin schmeckt sehr schwach bitter, während seine Verbindungen mit Säuren äusserst bitter schmecken. Die alkoholische Lösung der Base reagirt stark basisch und neutralisirt die Säuren, selbst die stärksten, vollständig.

Mit Eisenchlorid färbt es sich nicht. Concentrirte Salpetersäure löst das Laudanosin für den ersten Moment farblos, aber bald wird die Lösung gelb, besonders wenn dieselbe erhitzt wird. In Salpetersäure von 1,06 spec. Gewicht löst sich das Laudanosin bei gewöhnlicher Temperatur farblos auf; die Lösung wird beim Erwärmen gelb, entwickelt farblose Gase und trübt sich dann beim Erkalten milchig, indem sich eine neue Substanz in kleinen Oeltröpfchen abscheidet. Aether entzieht der sauren Lösung diese Substanz und hinterlässt sie bei seinem Verdunsten in kleinen, concentrisch gruppirten Prismen, welche sich in verdünnter Schwefelsäure nicht lösen, in kochendem Wasser schmelzen und von Ammoniak nicht unerheblich gelöst werden. — Der salpetersauren Lösung wird ferner noch eine Substanz mit Aether entzogen, sobald die Lösung mit Ammoniak übersättigt worden ist. Diese zweite Substanz, welche offenbar eine Base ist, krystallisirt in gelben Prismen, löst sich in Säuren und wird daraus mittelst Ammoniak niedergeschlagen.

Concentrirte reine Schwefelsäure färbt sich mit Laudanosin schwach rosa, jedoch etwas intensiver als wie mit Laudanin. Bei circa 150° wird dann die Lösung schmutzig-rothviolett. Wesentlich anders verhält sich eisenoxydhaltige Säure

zu Laudanosin, denn diese färbt sich damit bei etwa 20° braunroth, bei etwa 150° anfangs grün, dann bleibend dunkelviolett.

Dieses Verhalten erinnert sehr an das des Laudanins; es lag daher die Vermuthung nahe, dass beide Basen in naher Beziehung zu einander stehen möchten. In der That ergab die fernere Untersuchung eine Differenz von CH^2 in der Zusammensetzung beider Basen, nemlich für das Laudanosin die Formel $C^{21}H^{27}NO^4$, während, wie oben erörtert wurde, das Laudanin nach der Formel $C^{20}H^{25}NO^4$ zusammengesetzt ist. Beide Basen sind also zu einander homolog und verhalten sich zu einander etwa wie das Kodeïn zum Morphin.

Das Laudanosin enthält kein Krystallwasser. Die im Exsiccator getrocknete Substanz ist wasserfrei.

	Berechnet nach $C^{21}H^{27}NO^4$		Versuch I.	Versuch II.
C^{21}	252	70,58	70,22	70,57
H^{27}	27	7,56	7,76	7,50
N	14	3,92	3,89	—
O^4	64	17,94	—	—
	357	100,00.		

Die Salze des Laudanosins sind im Allgemeinen etwas leichter löslich als die Salze des Laudanins. Es wurden folgende Salze näher untersucht.

Salzsaures Laudanosin erhält man, wenn man die alkoholische Lösung der Base genau mit Salzsäure neutralisirt. Beim Verdunsten der Lösung bleibt ein farbloser, zäher Rückstand, welcher vollkommen neutral reagirt, sich leicht in Wasser löst und selbst nach Zusatz von etwas Salzsäure nicht krystallisirt.

Salzsaures Laudanosin-Platinchlorid. — Die Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Platinsolution vermischt, wodurch ein gelber, amorpher Niederschlag entstand. Dieses Doppelsalz schmilzt in kochendem Wasser, löst sich auch etwas darin, ist aber in kaltem Wasser unlöslich. Es ist beständiger als das entsprechende Laudaninsalz.

Formel =

$$(C^{21}H^{27}NO^4,HCl)^2 + PtCl^4 + 3H^2O.$$

Jodwasserstoffsaures Laudanosin. — Die essigsaure Lösung des Laudanosins, sowie dessen Chlorhydratlösung giebt nach dem Erwärmen und Zusatz von schwach angesäuerter Jodkaliumsolution anfangs milchige Trübung, welche in dem Maasse verschwindet, als sich das Salz in Krystallen ausscheidet. Das Jodhydrat bildet anfangs farblose, kleine Prismen, welche sich aber, längere Zeit in der Mutterlauge gelassen, allmählig gelb färben. Es löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht dagegen in Alkohol und in kochendem Wasser. Das lufttrockene Salz enthält Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$C^{21}H^{27}NO^4,HJ + \frac{1}{2}H^2O.$$

Neutrales oxalsaures Laudanosin. — Die alkoholische Lösung der Base wurde genau mit Oxalsäure neutralisirt und der Alkohol bei mässiger Temperatur entfernt, worauf das Salz als ein farbloser, amorpher Rückstand erhalten wurde, der sich leicht in Wasser und Alkohol löste.

Saures oxalsaures Laudanosin. — Gleiche Aequivalente von Base und Oxalsäure wurden zusammen mit Wasser behandelt und die so erzielte Lösung auf ein geringes Volumen gebracht, worauf sich bald das gesuchte Salz in zarten, weissen, in Wasser sich sehr leicht lösenden Prismen abschied.

Formel =

$$C^{21}H^{27}NO^4,C^2H^2O^4 + 3H^2O.$$

Hydrokotarnin.

Das Chlorhydrat des Hydrokotarnins, wie es in der oben bezeichneten Weise erhalten wird, krystallisirt man zunächst aus wenig Wasser um, befreit die erhaltenen Krystalle von der Mutterlauge und scheidet mittelst Kalilauge die Base ab, welche man mit Aether ausschüttelt. Beim Verdunsten

der ätherischen Lösung, die man zweckmässig erst mit Natronbicarbonatlösung wäscht, scheidet sich das Alkaloïd in monoklinen Krystallen ab, welche oft beträchtliche Dimensionen annehmen.

Das Hydrokotarnin löst sich sehr leicht und farblos in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzin und Aether und wird aus dem letzteren Lösungsmittel beim Verdunsten desselben in Krystallen erhalten.

Es schmilzt bei 50° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt. Wenn es auf 57° erhitzt wird, so verliert es das Krystallwasser, das es enthält, vollständig, bleibt aber dann beim Erkalten längere Zeit flüssig, erstarrt jedoch ebenfalls krystallinisch, sobald die Flüssigkeit mit einer Nadel berührt wird. Bei der Temperatur von 70° bleibt es noch farblos, wird aber bei etwa 80° gelb, bei etwa 100° roth, bei 110 bis 120° dunkelroth und zersetzt sich mehr und mehr; bei 100° beginnt die Entwickelung weisser, nach roher Carbolsäure riechender Dämpfe. Eine Probe der Substanz, welche kurze Zeit auf 100° erhitzt worden war, verlor während dem nicht weniger als 11 Procent an Gewicht (Analyse I.).

Ungeachtet der grossen Flüchtigkeit der Substanz gelingt es doch nicht, das Alkaloïd bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt zu destilliren.

Das Hydrokotarnin löst sich bei etwa 20° mit gelber Farbe in reiner concentrirter Schwefelsäure auf. Beim Erwärmen wird die Lösung erst intensiv carmoisinroth, dann bilden sich blauviolette Streifen in derselben, bis sie schliesslich schmutzig rothviolett gefärbt ist. Ein Eisenoxydgehalt der Säure ändert diese Farbenreaction nicht. Es verhält sich somit diese Base zu Schwefelsäure gerade so, wie das Narkotin; doch will es mir scheinen, dass man dieselbe Intensität der Farbe mit bedeutend geringeren Mengen von Hydrokotarnin erhalte, als von Narkotin.

Concentrirte Salpetersäure färbt sich mit dem Hydrokotarnin gelb.

Von Kali- und Natronlauge wird das Hydrokotarnin nicht gelöst. Wenn zur wässerigen Lösung des salzsauren Hydrokotarnins Kalilauge gebracht wird, so entsteht eine milchige Trübung der Lösung, indem sich die organische Base in kleinen, farblosen Oeltröpfchen abscheidet. Diese Trübung verschwindet in dem Maasse, als sich die amorphe Ausscheidung in farblose Prismen umsetzt. Ammoniak erzeugt in der wässerigen Lösung des Chlorhydrats ebenfalls milchige Trübung, doch verschwindet dieselbe auf Zusatz von Ammoniak und dann beginnt in der ammoniakalischen Lösung die Abscheidung des Alkaloïds in grossen, farblosen, sechsseitigen monoklinen Tafeln.

Das Hydrokotarnin schmeckt anfangs schwach bitter, später macht sich auf der Zunge eine längere Zeit andauerndes scharfes Brennen bemerklich. Es wird nicht von Eisenchlorid gefärbt. Seine Lösung in Alkohol bläut rothes Lackmuspapier und sättigt die Säuren vollständig.

Die lufttrockenen Krystalle des Hydrokotarnins zeigten beim längeren Verweilen im Exiccator keinen Verlust, allein da anzunehmen war, dass dieselben Mutterlauge einschliessen würden, so wurden sie zerrieben und die gepulverte Substanz, nachdem sie längere Zeit wieder an der Luft gelegen hatte, wieder in den Exsiccator gebracht, wobei 1,6 pC. Verlust eintrat. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei diesem zweiten Trocknen im Exsiccator ein geringer Theil Krystallwasser mit entwichen ist; denn der Krystallwassergehalt wurde dann etwas zu niedrig gefunden, während andererseits die Kohlenstoffbestimmung etwas mehr ergab, als die Berechnung verlangt. Die Analyse des feingepulverten, im Exsiccator getrockneten Materials führte zu der Formel:

$$C^{12}H^{15}NO^{3} + \frac{1}{2}H^{2}O.$$

	berechnet		gefunden
C^{12}	144	62,61	63,15
H^{16}	16	6,95	6,99
N	14	6,09	6,12
$O^{3\frac{1}{2}}$	56	24,34	—
	230	100,00	
aq.	9	3,91	3,59.

Von der wasserfreien Substanz wurden zwei Analysen ausgeführt und zwar eine (I.) von Substanz, die einige Stunden lang auf 100° erhitzt worden war, dabei einen Verlust von circa 11 pC. gezeigt und sich roth gefärbt hatte. Die Substanz, welche zur zweiten Analyse verwendet wurde, war dagegen nur bis auf 70° erhitzt worden und völlig unverändert.

	Berechnet nach $C^{12}H^{15}NO^3$		Versuch I.	Versuch II.
C^{12}	144	65,15	64,65	65,04
H^{15}	15	6,78	6,83	6,82
N	14	6,34	—	—
O^3	48	21,73	—	—
	221	100,00.		

Es ergiebt sich somit aus diesen Versuchen, dass die Substanz bei 100° trotz des erheblichen Gewichtsverlustes und der angenommenen rothen Farbe noch nahezu dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die völlig unveränderte Substanz.

Von dem Kotarnin, mit welchem sonst dieses Alkaloïd grosse Aehnlichkeit hat, unterscheidet es sich vor allen Dingen durch einen grösseren Gehalt von Wasserstoff. Uebrigens muss hervorgehoben werden, dass die bis jetzt vom Kotarnin bekannt gewordenen Analysen nicht gut zu der Formel stimmen, die Matthiessen und Foster dafür in Vorschlag gebracht haben.*) Nach diesen Chemikern soll sich das Kotarnin aus dem Narkotin beim Erhitzen mit Wasser nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Narkotin}}{C^{22}H^{23}NO^7} = \underset{\text{Kotarnin}}{C^{12}H^{13}NO^3} + \underset{\text{Mekonin}}{C^{10}H^{10}O^4}$$

bilden. Was hierbei das Wasser zu thun habe, ist nicht recht einzusehen, vielleicht erfolgt die Zersetzung in ganz anderer Weise, etwa nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Narkotin}}{C^{22}H^{23}NO^7} + H^2O = \underset{\text{Hydrokotarnin}}{C^{12}H^{15}NO^3} + \underset{\text{Opiansäure.}}{C^{10}H^{10}O^5}$$

*) Gmelin, Handbuch der Chemie VII, 1067.

Ich bin augenblicklich verhindert, diese mir vorgelegte Frage zu erledigen, hoffe jedoch später Gelegenheit zu finden, das Narkotin in dieser Weise untersuchen zu können.

Was die Salze des Hydrokotarnins betrifft, so ist anzuführen, dass dieselben grosse Aehnlichkeit mit den Salzen des Kotarnins haben. Sie färben sich nicht mit Eisenchlorid, wenn nicht etwa die in ihnen enthaltene Säure selbst eine Färbung mit diesem Agens zeigt. Die Salze schmecken bitter und mit wenigen Ausnahmen krystallisiren sie äusserst schwierig.

Salzsaures Hydrokotarnin. — Die Base wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und die Lösung auf ein geringes Volumen gebracht, worauf sich im Laufe längerer Zeit das Chlorhydrat in langen, weissen Prismen abschied. Das Salz löst sich äusserst leicht in Wasser und Alkohol.

Formel =

$$C^{12}H^{15}NO^{3},HCl + 1\frac{1}{2}H^{2}O.$$

Salzsaures Hydrokotarnin-Platinchlorid. — Die wässerige Lösung des Chlorhydrats scheidet auf Zusatz von Platinsolution einen gelben amorphen Niederschlag ab, welcher sich bald in orangerothe Prismen umsetzt, die kein Krystallwasser enthalten.

Formel =

$$(C^{12}H^{15}NO^{3},HCl)^{2} + PtCl^{4}.$$

Salzsaures Hydrokotarnin-Goldchlorid. — Das salzsaure Hydrokotarnin giebt mit Goldchlorid einen braunrothen, harzigen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag, und nur dann, wenn die Lösung ziemlich verdünnt ist, gelingt es, das Doppelsalz in Form von gelbbraunen Prismen und rhombischen Blättchen zu erhalten.

Salzsaures Hydrokotarnin-Quecksilberchlorid ist weiss, amorph.

Jodwasserstoffsaures Hydrokotarnin, durch Wechselzersetzung vom Chlorhydrat und Jodkalium erhalten, schiesst in soliden, kurzen, gelblichen Prismen an, welche sich bei 18° C. in 50,6 Theilen Wasser, besonders leicht in kochendem Wasser lösen. Es enthält kein Krystallwasser.

Formel =

$$C^{12}H^{15}NO^3, HJ.$$

Pikrinsaures Hydrokotarnin scheidet sich auf Zusatz von pikrinsaurem Kali zur wässerigen Chlorhydratlösung anfangs ölig ab, aber bald entstehen hübsche Prismen des Salzes, die sich in kaltem Wasser sehr schwer lösen.

Nach diesen Erörterungen enthält also das Opium eine Collection von mindestens funfzehn Alkaloïden. Unter diesen basischen Substanzen nimmt unbedingt das Morphin bezüglich seiner Anwendung in der Heilkunde und der Quantität, in welcher es in dem Opium vorkommt, die erste Stelle ein, die demselben nicht streitig gemacht werden kann, selbst wenn, wie zu hoffen ist, dessen Begleiter Wirkungen besitzen, welche denen des Morphins gleichzustellen sind oder sie wohl gar übertreffen, und zwar desshalb nicht, weil alle diese Stoffe nur in verhältnissmässig geringen Mengen aus dem Opium zu erhalten sind.

Ich betrachte es als nicht unwahrscheinlich, dass die therapeutische Wirkung des Morphins lediglich in seiner Veränderlichkeit ihren Grund hat, dass somit den stabileren Opiumstoffen auch entsprechend geringere Wirkungen zuzusprechen wären, als dem Morphin selbst.

Das Morphin findet sich bekanntlich in grösserer Menge im Milchsafte der Mohnpflanze vor, der beim Anritzen der Mohnköpfe kurz vor der Reife derselben ausfliesst. In dem Maasse jedoch, als der Reifungsprocess der Pflanze vorschreitet, wird auch der Milchsaft mehr und mehr resorbirt, bis endlich der Moment eintritt, in welchem die Mohnköpfe keinen Milchsaft und dem entsprechend auch kein Morphin mehr enthalten. Diese Veränderungen, welche unter normalen Verhältnissen in der Natur erst nach längerer Zeitdauer zum Abschluss gelangen, können in ihrem Verlaufe beschleunigt werden, wenn man z. B. die Pflanze vor der Reife abschneidet und trocknet, denn in diesem Falle verschwindet der Milchsaft in kürzester Zeit und mit ihm das Morphin. Dann liefert die Mohnpflanze

mit Wasser oder Alkohol wohl ein Extract, aber dieses Extract ist weder Opium, noch enthält es das werthvolle Morphin.

Allerdings wollen mehre Chemiker in den reifen Mohnkapseln Morphin gefunden haben, aber ich glaube, dass bei diesem Nachweis kohlensaurer Kalk eine wichtige Rolle gespielt haben mag, wenigstens habe ich bei solchen Untersuchungen einen Niederschlag erhalten, der zwar bezüglich seiner Form einige Aehnlichkeit mit Morphin hatte, sich aber bei der weiteren Untersuchung als das genannte Carbonat erwies. Selbst aber in dem Falle, dass es gelingen sollte, aus den reifen Mohnkapseln wirklich eine Spur Morphin abzuscheiden, so wird doch die Frage gerechtfertigt erscheinen: Wo bleibt die Hauptmenge des Morphins?

Diese Frage lässt sich zur Zeit noch nicht beantworten. Indess dürfte nicht zu viel behauptet werden, wenn gesagt wird, dass die im Opium enthaltenen Stoffe nicht alle ursprünglich im Milchsafte der Mohnpflanze vorhanden seien, sondern sich erst während des Einsammelns des Saftes und der Aufbewahrung des Opium bilden. Eatwell,*) der in dieser Richtung Versuche mit frischem Milchsaft anstellte, vermuthet daher wohl mit Recht, dass bei einer sorgfältigen Behandlung des Milchsaftes sein Morphingehalt durch Nachbildung gesteigert werden könne. Andererseits wird man nicht verkennen, dass bei einer mangelhaften Behandlung des Mohnsaftes ein Ausfall von Morphin nicht ausbleiben wird.

Indess lassen sich nicht alle Opiumbasen auf das Morphin zurückführen. Nehmen wir an, dass die Zusammensetzungsdifferenz von n CH^2 zwischen je zwei Opiumbasen zugleich den nahen Beziehungen entspricht, welche diese Basen zu einander haben, so würden sich unter diesen Körpern folgende Reihen aufstellen lassen:

*) Gmelin, Handbuch der Chemie VII, 1326.

I. Morphin $C^{17}H^{19}NO^{3}$ und Kodeïn $C^{18}H^{21}NO^{3}$.

II. Pseudomorphin $C^{17}H^{19}NO^{4}$, Laudanin und Kodamin $C^{20}H^{25}NO^{4}$ und Laudanosin $C^{21}H^{27}NO^{4}$.

III. Papaverin $C^{21}H^{21}NO^{4}$ und Lanthopin $C^{23}H^{25}NO^{4}$.

Von diesen Reihen zeichnet sich die Pseudomorphinreihe besonders dadurch aus, dass alle Glieder derselben mit HJ äusserst schwerlösliche Verbindungen bilden. Diese Reihe verhält sich zur Morphinreihe wie etwa die Milchsäurereihe zur Reihe der fetten Säuren. Mit dem Kohlenwasserstoffgehalt dieser Basen erhöht sich auch ihr basischer Charakter. So ist das Kodeïn eine stärkere Base als das Morphin, das Laudanosin eine stärkere Base als das Pseudomorphin.

Auch die zur Papaverinreihe gehörigen Glieder haben gewisse allgemeine Eigenthümlichkeiten aufzuweisen, nemlich die, dass sie weder für sich basische Reaction zeigen, noch fähig sind, mit Säuren Salze zu bilden, die neutral reagiren.

Aber wir können die zahlreichen Opiumalkaloïde auch noch in anderer Weise ordnen, wenn wir uns nemlich die Veränderungen als Anhaltspunkte dienen lassen wollen, welche diese Stoffe beim Erhitzen mit reiner concentrirter Schwefelsäure erleiden. Die in diesem Falle auftretenden Farben legen Zeugniss davon ab, dass entweder gleiche oder im schlimmsten Falle äusserst nahe verwandte Zersetzungsproducte entstehen. Wir können hiernach die Opiumbasen in vier Gruppen bringen, so zwar, dass zwei Gruppen in je zwei Unterabtheilungen zerfallen würden. Wenn wir die Gruppen nach dem je ältest bekannten Alkaloïd bezeichnen, so gestalten sich dieselben wie folgt:

I. Morphingruppe: α) Morphingruppe (im engeren Sinne): Morphin, Kodeïn, Pseudomorphin; β) Laudaningruppe: Laudanin, Kodamin, Laudanosin.

II. Thebaïngruppe: Thebaïn, Kryptopin, Protopin.

III. Papaveringruppe: α) Papaveringruppe im engeren Sinne : umfasst augenblicklich nur das Papaverin selbst; β) Narceïngruppe : Narceïn, Lanthopin.

IV. Narkotingruppe: Narkotin, Hydrokotarnin.

Das Mekonidin ist hierbei ganz unberücksichtigt geblieben, weil mir sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen nicht bekannt ist. Uebrigens wird diese Base bei dem Verfahren von Robertson-Gregory auch nicht erhalten und müsste behufs der Darstellung der Base ein anderer Weg*) eingeschlagen werden, wozu es mir augenblicklich an Zeit fehlt, doch hoffe ich das Versäumte in nicht zu ferner Zeit nachholen zu können.

Was nun die angedeutete Farbenreaction der einzelnen Gruppen betrifft, welche ein beliebiges Glied einer Gruppe, in reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst, beim Erwärmen der Lösung zeigt, so ist anzuführen, dass sich die Lösung färbt von

Gruppe I. α) schmutzig dunkelgrün; β) schmutzig rothviolett.

Gruppe II. Schmutziggrün bis braungrün.

Gruppe III. α) dunkelviolett; β) schwarzbraun bis dunkelbraun.

Gruppe IV. Schmutzig rothviolett.

Das Verhalten von Gruppe I, β fällt anscheinend mit dem von Gruppe IV. zusammen, doch ist die Nüance nicht ganz gleich; wendet man aber eisenoxydhaltige Säure an, so färbt sich I, β dunkelviolett, während IV. wieder schmutzig rothviolett wird, demnach ein erheblicher Unterschied stattfindet.

Es würden sich somit sämmtliche gut bekannte Opiumalkaloïde auf vier Grundstoffe zurückführen lassen, von denen aus entweder die verschiedenen Abzweigungen stattfinden oder in welche fragliche Alkaloïde zerlegt werden können. Von welcher Art nun diese Stoffe sind, das allerdings bleibt eine Frage, deren Lösung ich der Zukunft überlassen muss.

---

*) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 47.

Ueber die Bestandtheile der Queckenwurzeln

(Graswurzeln, Rad. Graminis, den Rhizomen von Triticum repens L.).

Von H. Ludwig und H. Müller in Jena.

Andreas Siegmund Marggraf, in seiner Abhandlung: chymische Versuche, einen wahren Zucker aus verschiedenen Pflanzen, die in unseren Ländern wachsen, zu ziehen (dess. Chym. Schriften, 2. Theil, S. 70—86; Berlin 1767), in welcher er zuerst die Gewinnung „eines wahren vollkommenen und dem gebräuchlichen bekannten, aus dem Zuckerrohr bereiteten, vollkommen gleichen Zuckers aus dem weissen Mangold, Beta alba vel pallescens, quae Cycla officinarum C. B., lehrt, erwähnt auch S. 85: dass zwei Arten der in den Apotheken gebräuchlichen Graswurzel gleichfalls einen süssen Saft lieferten, aber keinen festen Zucker.

Einer Mittheilung des Herrn Apotheker Graff in Bayreuth (in Trommsdorff's Journ. d. Pharm. 1800, 7. Bd. S. 271) entnehme ich folgende Angabe über die Queckenwurzel: Da jetzt das Zuckerfabriciren gleichsam das allgemeine Losungswort ist, so habe ich nicht ermangeln wollen, Ihnen von meinen schon seit einigen Jahren gemachten Versuchen Nachricht zu ertheilen. Alle frischen Stengel der Kornarten, noch ehe solche zur Blüthe kommen, liefern Zucker, nur immer eine Art mehr als die andere. Aus dem Schilfrohre oder Weyrohr habe ich von 16 Pfunden 6½ Loth Zucker erhalten und das zurückgebliebene Schleimige war noch ganz süss von Geschmack.

Zwanzig Pfund Queckenwurzeln lieferten mir 7 Loth Zucker, das zurückgebliebene Ertract schmeckte aber nicht mehr süss.

C. H. Pfaff (System der Materia medica, 1808, Bd. I. S. 198) bemerkt üner die Queckenwurzel: Am meisten süssen Saft enthalten die im Frühjahre gesammelten Wurzeln, besonders die unter der Erde sich fortschlängelnden Stolones. Frisch zerstampft, geben sie durchs Auspressen vom Pfunde

5 Unzen Saft, der, bis zur Honigdicke abgeraucht, den Queckenhonig (Mellago Graminis, Extract. Gram. liquid.) von angenehmer, eigenthümlicher Süssigkeit giebt. Dieses so erhaltene flüssige Extract schimmelt aber sehr leicht uud in dieser Hinsicht hat der aus den getrockneten Wurzeln (die beim Trocknen $^4/_9$ Feuchtigkeit verlieren) Vorzüge.

Aus 40 Pfund getrockneten Wurzeln erhält man 7 Pfund Mellago. Dieses Extract besteht grösstentheils aus süssem Extractivstoff; eigentlichen Zucker in krystallinischer Gestalt habe ich (Pfaff) bis jetzt nicht daraus darstellen können; ferner aus Schleim und wohl auch aus etwas glutinösem Stoff. Es geht leicht in die weinige Gährung über und liefert nach Vollendung derselben eine Flüssigkeit, die an Farbe, Geist und klebriger Süssigkeit Aehnlichkeit mit spanischem Wein hat, nur dass das Süsse nicht so angenehm ist.

Eine fortgesetzte, gelinde Gährung mit dem Zusatz von Essigferment giebt einen guten Essig. Pfaff citirt noch eine Arbeit über einige Bestandtheile der Quecken von Herrn Hoffmann aus Leer (dem Entdecker der Chinasäure) in Crell's Beiträgen, III. 123, die mir nicht zu Gebote stehen.

Berzelius (Lehrbuch d. Chemie 1837. 3. Aufl. 6. Bd. S. 439) bemerkt: Pfaff führt als eine eigene Species, einen Zucker an, den man erhält, wenn das Extract der Graswurzel (Triticum repens) mit Alkohol gekocht und die Auflösung erkalten gelassen wird, wobei der Zucker in feinen, weissen, biegsamen Nadeln anschiesst, die sich so verweben, dass der Alkohol von einem einzigen Procent Zucker zu gestehen scheint.

Diese Eigenschaften stimmen so gut mit denen des Mannazuckers überein (des Mannits), dass man sie wohl schwerlich, ohne entscheidende Beweise ihrer Verschiedenheit, für verschiedene Arten halten kann.

Geiger (Handbuch der Pharmacie 2. Bd. 2. Aufl. 1839, S. 142) sagt über denselben Gegenstand: Rad. Graminis

enthält als Hauptbestandtheil nach Pfaff einen besonderen Zucker, Graswurzelzucker: ein Theil desselb., in 120 Th. Weingeist gelöst, bildet eine steife Gallert.

Pfaff, über den Graswurzelzucker (System der Materia medica 1821, 6. Bd. oder Supplementband, S. 110—112): Bei Untersuchung der sogenannten Mellago Graminis der Apotheken fand ich mehrmals eine körnige Krystallisation in derselben, wo auch nicht der entfernteste Verdacht eines Zusatzes von Zucker war, der auch auf eine andere Art, in etwas grösseren Krystallen sich ausgeschieden hätte, und eben so wenig einen Zusatz von Honig, den ohnedem Geruch und Geschmack hätte leicht erkennen lassen. Ich unterwarf demnach den Graswurzelhonig einer sorgfältigen Untersuchung und schied aus demselben eine ganz eigene Art von Zucker, die sich von allen übrigen Arten sehr bestimmt unterscheidet. Man kann ihn am besten durch Ausziehen des Graswurzelextractes durch Weingeist in der Wärme und Herauskrystallisiren durch Erkalten darstellen. Es bleibt viel Schleim unaufgelöst und der leichter auflösliche Schleimzucker bleibt im Weingeiste zurück, aus welchem der Graswurzelzucker herauskrystallisirt.

Er erscheint in zarten, büschelförmig und zu ganzen Kugeln zusammengehäuften Nadeln und Prismen krystallisirt, von vollkommener weisser Farbe, weich und biegsam, von rein süssem Geschmack, ist viel auflöslicher in Alkohol als der gemeine Zucker und der Mannazucker, indem in der Wärme 1 Theil ohngefähr 40 Theile Alkohol zur Auflösung bedarf, unterscheidet sich aber vorzüglich von beiden und von allen übrigen Arten des Zuckers durch die merkwürdige Eigenschaft, dass er beim Erkalten den Alkohol eben so figirt (gerinnen macht), wie die Gallerte das Wasser, und dass eine sehr kleine Menge desselben, nemlich 1 Theil, noch 120 Theile Alkohol beim Erkalten in einen starren, der Morsellenconsistenz ähnlichen Zustand verwandeln kann. Die Auflösung dieses Graswurzelzuckers wird von den Reagentien ebenso wenig, wie die des gemeinen Zuckers afficirt, doch

bringen salpeters. Quecksilberauflösung, salpeters. und essigs. Bleiauflösung eine leichte Trübung darin hervor. Genauere analytische Versuche habe ich bis jetzt nicht damit angestellt. (Pfaff.)

H. Ludwig's Beobachtungen über die Bildung von krystallisirtem milchsauren Kalk in Mellago Taraxaci und über das Vorhandensein von Milchsäure in aufbewahrter Mellago Graminis (siehe Archiv d. Pharmacie 1857, II. R., 90. Bd., S. 292) führen ihn darauf, den sogenannten Graswurzelzucker von Pfaff für ein Gemenge von milchsaurem Kalk mit Mannit zu erklären.

Dr. John Stenhouse (Annal. d. Chemie u. Pharm. 1844, 51, 354) erhielt durch Auskochung von Queckenwurzeln mit Alkohol bei zwei Versuchen keinen Mannit. Die alkohol. Lösung setzte allerdings nach längerem Stehen eine Quantität langer, schlanker Nadeln ab, allein dieselben besassen keinen süssen Geschmack und lösten sich in heisser Schwefelsäure unter Aufbrausen und ohne die Flüssigkeit zu schwärzen. Auf dem Platinbleche erhitzt, liessen sie einen weissen, schmelzbaren alkalischen Rückstand, der, wenn er mit HCl neutralisirt worden, in einer alkoholischen Lösung von $PtCl^2$ einen gelben, krystallinischen Niederschlag erzeugte. Stenhouse erklärt desshalb diese Krystalle für saures oxalsaures Kali. Die Queckenwurzeln enthielten sicherlich eine grosse Menge eines unkrystallisirbaren Zuckers, welcher leicht in Gährung überging.

A. Völcker fand Mannit in der grössten Menge in einem Queckenwurzelextract, bereitet aus Wurzeln, die in dem trocknen und heissen Sommer des Jahres 1842 gewachsen waren. Er unterwarf diesen Mannit einer sorgfältigen qualitativen und auch der Elementar-Analyse und fand darin:
C = 39,48 — 39,59; H = 7,71 — 7,59; O = 52,81 — 52,82 Proc. (Annalen der Chemie u. Pharm. 1846, 59, 380).

Dr. Riegel, Apotheker in Carlsruhe (Archiv d. Pharm. 1848, II. R., Bd. 55, S. 58) bestätigte Pfaff's Beobachtung an einem körnig grieslich gewordenen Extract. Graminis

welches, in Wasser gelöst, dick wurde; Derselbe weiss keine Erklärung für diese Erscheinung.

Die Wurzel von Triticum repens (und von Leontodon Taraxacum) enthält nach Hermbstädt auch Weinstein (L. Gmelin's Handb. d. Chemie 3. Aufl. 1829. 2. Bd. S. 57).

Die Queckenwurzeln enthalten nach meinen eigenen Beobachtungen in kaltem Wasser lösliches, beim Sieden der Lösung gerinnendes Eiweiss.

Ueber Mellago Graminis schrieb Dr. Geiseler, Apotheker in Königsberg in der Neumark (Archiv d. Pharm. 1847, II. R., 50. Bd., S. 257—271): „Während des Verdampfens der Auszüge bildete sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit viel Schaum, ein Zeichen, dass durch das kalte Wasser wahrscheinlich Eiweissstoff aufgelöst war; es verwandelte sich ferner die schwach gelbliche Färbung des Auszugs in eine hellbraune, die indessen nicht allein in der grösseren Concentration ihren Grund haben konnte, da sie fast zugleich mit dem Ausscheiden des Schaums zu Anfang der Verdunstung schon sich bemerkbar machte und deren Ursache daher nach Geiseler vielmehr in einer schwer zu vermeidenden Veränderung oder Verbindung des in den Graswurzeln enthaltenen Zuckers gesucht werden muss.

Apotheker Horn in Gronau empfiehlt zur Bereitung der Mellago Graminis (im Archiv d. Pharm. 1849, II. R., Bd. 57, S. 26) eine Extraction der getrockneten, auf der Mühle geschrotenen Wurzeln mit kaltem Wasser im Verdrängungsapparat und alsbaldiges Eindampfen im Wasserbade. Er erhielt so eine hellbraune, angenehm süss schmeckende Mellago; Ausbeute 40 bis 50 %. In Weinflaschen aufbewahrt, hielt sich das Präparat Jahre lang ohne die mindeste Veränderung.

(Ich kann aus eigener Erfahrung, gesammelt in dem Geschäfte des verstorbenen Apothekers Johann Bürck in Durlach im Anfang der 40ger Jahre, diese Methode ebenfalls empfehlen.)

Ueber Queckenalkohol (Arch. d. Pharm. 1855, II. R. 81. Bd., S. 322; und Bd. 83, S. 205).

Nach Eduard Rebling, Apotheker in Langensalza, (Arch. Pharm. 1855, Bd. 84, S. 15) beträgt der Zuckergehalt der Queckenwurzel nicht weniger als 22 Procent. — Pectin ist noch nicht darin nachgewiesen (F. A. Flückiger, Lehrb. d. Pharmakognosie d. Pflanzenreichs 1867, S. 156). Die Queckenwurzel enthält weder Amylum noch Harz (a. a. O. S. 156 und S. 714).

J. W. Albert Wigand führt in seinem Lehrb. d. Pharmakognosie 1863 S. 42 als Bestandtheile der Queckenwurzel (Rhizoma Graminis) Gummi und Graswurzelzucker auf.

Das Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war nun die nähere Prüfung der Zuckerarten in Rhizoma Graminis und der Substanz, aus welcher dieselben hervorgehen. Bezüglich dieser letzteren lagen zwei Vermuthungen nahe: dieselbe konnte entweder ein durch Spaltung Zucker lieferndes Glykosid oder auch Dextrin sein.

In der ersteren Richtung wurden folgende Versuche angestellt:

50,0 Grm. Extr. Gram., aus der hiesigen Hofapotheke, wurden mehrmals mit Weingeist behandelt, die gemischten Auszüge zur Syrupsconsistenz verdampft und mit Aetherweingeist (gleiche Theile Aether und Weingeist) mehrmals ausgeschüttelt. Nach der Verdunstung dieses ätherweingeistigen Auszugs blieb ein geringer Rückstand, der indess nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, sondern aus unkrystallisirbarem Zucker bestand. Er schmeckte sehr süss, reducirte die Trommer'sche Probe leicht in der Kälte und zeigte beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine Veränderung.

Ferner wurden 250,0 Grm. Rhiz. Gram. zweimal mit Weingeist von 90 Vol.% in der Wärme ausgezogen. Dieser Auszug war gelblich gefärbt, reagirte schwach sauer und schied nach Zusatz von wenig Wasser einige fettartige, gelbliche Flocken ab, die abfiltrirt wurden; hierauf wurde die Flüssigkeit mit CaO,HO bis zur neutralen Reaction vermischt,

(mit etwa 3,0 Grm.), filtrirt, in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet, die nun neutrale Flüssigkeit nach einigem Erwärmen abfiltrirt und davon der grösste Theil des Weingeists abdestillirt. Der Rückstand wurde zuletzt im Wasserbade weiter eingedampft, wobei sich ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, grünes Fett ausschied. Der Abdampfrückstand wurde daher mit etwas Wasser vermischt, filtrirt, zur Syrupsdicke eingedampft und zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Es konnten nach mehrtägigem Stehen keine Krystalle erhalten werden. Es wurde nun dieser Syrup mehrmals mit Aetherweingeist ausgeschüttelt; die dadurch erhaltenen Auszüge hinterliessen nach dem Verdunsten wenig eines ebenfalls unkrystallisirbaren Rückstandes, aus Fruchtzucker bestehend, noch vermischt mit einer Spur einer kratzenden, harzartigen Substanz.

Es ist also ein in Weingeist lösliches Glykosid in Rhiz. Gram. nicht enthalten.

Die oben erwähnten, aus dem weingeistigen Auszuge durch Wasser abgeschiedenen Flocken bestanden aus einem gelblichen Fette mit bei gew. Temp. fester Fettsäure.

Die sowohl aus dem Extr., als aus dem Rhiz. Gram. erhaltenen Zuckersyrupe wurden nun nach dem Entfärben mittelst Thierkohle auf ihr Rotationsvermögen gegen das polarisirte Licht untersucht, wobei sich ergab, dass sie die Polarisationsebene stark nach links drehten.

Zur Berechnung des Molecularrotationsvermögens diente die Formel:

$$[\alpha]j = a \frac{v}{l p},$$

worin a die direct beobachtete Drehung,

v das Volumen der Flüssigkeit in CC. ausgedrückt,

l die Länge des Rohres in Decimetern und

p das Gewicht des gelösten Zuckers in Grammen bedeutet.

1) Die Lösung des aus dem Extr. Gram. erhaltenen, mit Aetherweingeist ausgeschüttelten Zuckers zeigte ein Drehungs-

vermögen nach links von 8°. Sie enthielt 2,200 Grm. Zucker (bei 110° getrocknet, wie auch alle folgenden Zucker-, resp. Gummi-Arten). Das Molecularrotationsvermögen desselben ist also = — 49°,0. Denn

a = 8° links,
p = 2,200 Grm.,
l = 2 Decim. (200 MM.),
v = 27 CC.,

$$\text{also } [\alpha]j = a \frac{v}{l\,p} = 8 \frac{27}{2 \,.\, 2{,}2} = 49^{\circ}{,}0 \text{ links.}$$

2) Die Lösung einer andern, ebenfalls aus dem Extract durch Ausziehen mit Weingeist erhaltenen, aber nicht mit Aetherweingeist behandelten Quantität Zuckers besass ein Drehungsvermögen nach links von 4°; sie enthielt 1,000 Grm. Zucker, woraus sich das Molecularrotationsvermögen desselben zu — 54°,0 ergiebt. Denn

a = 4° links,
p = 1,000 Grm.,
l = 2 Dm.,
v = 27 CC.

$$\text{also } [\alpha]j = 4 \frac{27}{2 \,.\, 1{,}0} = 54^{\circ}{,}0 \text{ links.}$$

Der Unterschied beider Zuckerarten erklärt sich dadurch, dass dem zuerst angeführten ein Theil Fruchtzucker durch Aetheralkohol entzogen worden war.

3) Die Lösung des aus dem Rhiz. Gram. erhaltenen Zuckers drehte die Polarisationsebene um 8°,5 nach links und enthielt 1,805 Grm. Zucker. Das Molecularrotationsvermögen desselben berechnet sich daraus auf — 63°,5. Denn

a = 8°,5 links,
p = 1,805 Grm.,
l = 2 Dm.,
v = 27 CC.

$$\text{also } [\alpha]j = 8{,}5 \frac{27}{2 \,.\, 1{,}805} = 63^{\circ}{,}5 \text{ links.}$$

Da reiner Fruchtzucker ein Molecularrotationsvermögen von — 106° besitzt, so schienen also die vorliegenden Zuckerproben Gemenge von linksdrehendem Fruchtzucker mit rechtsdrehendem Traubenzucker zu sein, — (die Anwesenheit von Rohrzucker kann wegen ihrer Unkrystallisirbarkeit nicht wohl angenommen werden)*), — und es wurde versucht, diese vermutheten Zuckerarten zu trennen. Demzufolge wurde die oben unter 1) angeführte Zuckerlösung (mit einem Molecularrotationsvermögen von — 49°,0) mit Wasser auf 40 CC. gebracht und mit 1,5 Grm. Kalkhydrat vermischt, die nach einigem Schütteln zu einem dicken Brei erstarrte Masse ausgepresst, der Pressrückstand erst nahezu durch Oxalsäure, schliesslich vollständig durch Kohlensäure zerlegt und dadurch nach dem Filtriren eine fast farblose Lösung von Zucker erhalten, die ein Drehungsvermögen von 3° nach links zeigte. Sie enthielt 0,437 Grm. Zucker, woraus sich das Molecularrotationsvermögen desselben auf — 92°,6 berechnet. Denn

a = 3° links,
p = 0,437 Grm.,
l = 2 Dm.,
v = 27 CC.

$$\text{also } [\alpha]j = 3 \frac{27}{2.0,437} = 92°,6 \text{ links.}$$

Die von dem krystallisirten Fruchtzuckerkalk abgepresste Flüssigkeit wurde durch Einleiten von Kohlensäure vom Kalk befreit und mit Thierkohle entfärbt. Sie besass ein Drehungsvermögen von 1° nach r e c h t s und enthielt 0,771 Grm. Zucker; das Molecularrotationsvermögen derselben ist hiernach = + 17°,5; denn

a = 1° rechts,
p = 0,771 Grm.,
l = 2 Dm.,
v = 27 CC.

$$\text{also } [\alpha]j = 1 \frac{27}{2.0,771} = 17°,5 \text{ rechts.}$$

---

*) Weitere Versuche des Herrn H. M ü l l e r haben die Abwesenheit von Rohrzucker in den Queckenwurzeln ausser Zweifel gestellt. *H. L.*

Das Molecularrotationsvermögen des wasserfreien Traubenzuckers ($C^{12}H^{12}O^{12}$) ist = + 53°,2 bis 57°,4; obgleich also der vorliegende Zucker noch nicht reiner Traubenzucker ist, er auch nach mehrtägigem Stehen nicht krystallisiren wollte, so ist doch vorläufig die Anwesenheit eines rechtsdrehenden Zuckers in den Queckenwurzeln überhaupt erwiesen.

Eine besondere Art von Zucker scheint also in Rhiz. Gram. nicht enthalten zu sein. Es findet sich nun in manchem Extr. oder mancher Mellago Gram., besonders in älteren, zuweilen ein körnigkrystallinischer Absatz, den Pfaff für einen eigenthümlichen Zucker gehalten und mit dem Namen Graswurzel- oder Quecken-Zucker belegt hat; es war indess zu vermuthen, dass diese Krystalle der Hauptsache nach aus einem Salze und zwar vielleicht, wie beim Extr. Taraxaci, aus milchsaurem Kalk bestehen möchten. Durch Vermittelung meines Bruders Ed. Müller kam ich in Besitz einer Quantität ziemlich alten Extr. Gram. aus der Apotheke des Herrn Gräf in Weissenfels, das mit weissen, krystallinischen, runden Körnchen von halber Mohnsamengrösse ganz durchsäet war. Im Uebrigen war dieses Extract von gutem Geruch und Geschmack. Es wurde mit dem halben Volumen Wasser angerührt, die Lösung nach einigem Stehen von den abgesetzten Körnchen abgegossen, die letzteren gelinde ausgepresst und mit kochendem Weingeist von 80% behandelt. (Durch einige Vorproben war die Gegenwart von CaO und die Löslichkeit in Weingeist constatirt worden.) Die weingeistige Lösung lieferte nach dem Eindampfen warzenfömige Krystallgruppen ganz nach Art des milchsauren Kalks; dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, enthielten aber noch Zucker, von dem sie durch Umkrystallisiren nicht befreit werden konnten. Um nun daraus reinen milchsauren Kalk zu erhalten, wurde das ganze vorhandene Material in etwas Wasser gelöst, mit Schwefelsäure sauer gemacht und die Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die aetherischen Lösungen wurden nach Zusatz von etwas Wasser verdunstet und der wässrige, sehr saure Rückstand mit reinem CaO, CO^2 erwärmt, etwas eingedampft und nun das Ganze

mit Weingeist ausgezogen, um CaO, SO^3 zurückzuhalten; nach dem Verdunsten des Weingeists und Zufügen von einigen Tropfen Wasser wurde die Lösung der Krystallisation über Schwefelsäure überlassen und die erhaltenen, zum Theil wieder warzenförmig gruppirten Krystalle, da ihre Menge nur gering war, nebst der Mutterlauge über Schwefelsäure ausgetrocknet. Dieselben dienten zur Bestimmung des Kalk- und Wasser-Gehaltes. Von Zucker waren sie frei, sie reducirten die Trommer'sche Probe nicht mehr.

0,119 Grm. verloren bei 110° unter Schmelzen 0,028 Grm. Wasser, = 23,53% HO, u. gaben 0,023 Grm. Glührückstand = 19,32% CaO.

$CaO, C^6H^5O^5 + 4HO$ enthält 24,82% HO
und 19,31% CaO.)

0,091 Grm. wasserfreier $CaO, C^6H^5O^5$ gaben also
0,023 Grm. CaO = 25,274%.
Die Formel verlangt 25,69% CaO.

Zur Untersuchung auf Dextrin wurden die mit Weingeist ausgezogenen 250,0 Grm. Rhiz. Gram. mit warmem Wasser behandelt, die gemischten wässrigen Auszüge zur dünnen Syrupsconsistenz eingedampft, mit dem dreifachen Volumen Weingeist ausgeschüttelt, wieder in Wasser gelöst und durch Weingeist gefällt, dies nochmals wiederholt und schliesslich das Gummi noch mehrmals mit warmem Weingeist ausgewaschen, zur Entfernung der letzten Reste anhängenden Zuckers. Dieses Gummi, in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt, drehte aber die Polarisationsebene nicht nach rechts, sondern vielmehr nach links, und zwar besass es ein Molecularrotationsvermögen von — 41°,4. Die Lösung gab eine directe Drehung von 2° links und enthielt 0,652 Grm. Gummi; also

a = 2° links,
p = 0,652 Grm.,
l = 2 Dm.
v = 27 CC.

$$\text{daher } [\alpha]j = 2\,\frac{27}{2 \cdot 0{,}652} = 41^{0}{,}4 \text{ links.}$$

Es ist dieses Gummi also kein Dextrin, verhält sich aber insofern dem Dextrin ähnlich, als es Kupferoxyd in alkalischer Lösung leicht und kräftig reducirt und durch Erwärmen mit verdünnter SO^3 in Zucker übergeht, der indess nicht Traubenzucker, sondern ein stark linksdrehendes Gemisch von diesem und Fruchtzucker ist. Einige Gramme des Gummis mit etwa 30 Grm. Wasser und 5,0 Grm. verdünnter SO^3 einige Stunden auf 95° erwärmt, dann die Flüssigkeit mit BaO, CO^2 neutralisirt und abfiltrirt, gaben eine sehr süssschmeckende Zuckerlösung, die nach dem Entfärben mittelst Thierkohle ein Drehungsvermögen von 4°,25 nach links zeigte. Der Zuckergehalt derselben betrug 0,769 Grm., woraus sich das Molecularrotationsvermögen des Zuckers auf — 74°,6 berechnete. Denn

$$a = 4^0{,}25 \text{ links,}$$
$$p = 0{,}769 \text{ Grm.,}$$
$$l = 2 \text{ Dm.,}$$
$$v = 27 \text{ CC.}$$

$$\text{daher } [\alpha]j = 4{,}25 \frac{27}{2 \,.\, 0{,}769} = 74^0{,}6 \text{ links.}$$

Das Gummi war sogleich nicht fällbar durch Bleiessig, gab damit aber eine starke Trübung und nach einigem Stehen flockige Fällung, von noch anhängenden Eiweissstoffen und organischen Säuren herrührend, wie es auch, mit Natronkalk erhitzt, reichlich Ammoniak entwickelte.

Um es rein zu erhalten, wurden 250,0 Grm. Rhiz. Graminis zweimal mit schwachem Weingeist (35%) ausgezogen, die gemischten Auszüge vom Weingeist befreit, mit überschüssigem Bleiessig versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch HS vom Blei befreit und zur Syrupsconsistenz eingedampft; hierauf wurde das Gummi durch Weingeist ausgefällt und mit Weingeist gewaschen. Es gab nach dem Wiederlösen in Wasser mit Bleiessig abermals eine geringe flockige Fällung, wesshalb dieselbe Behandlung mit Bleiessig, HS und Weingeist wiederholt wurde. Auch jetzt gab es mit

Bleiessig wieder eine Trübung und enthielt noch Stickstoff. Es wurde daher jetzt mit überschüssigem Bleiessig einige Stunden digerirt, vom Niederschlag abfiltrirt und mit HS und Weingeist behandelt wie oben. Nach dem Eindampfen zeigte es immer noch Stickstoffgehalt und gab auch wieder eine Trübung mit Bleiessig, wenn auch erst nach einigem Stehen der Mischung. Es wurde jetzt zum 4. Male mit Bleiessig versetzt, diesmal aber $^1/_4$ Stunde lang damit gekocht, nachdem vorher noch etwas frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd zugefügt worden war; nach dem völligen Erkalten wurde abfiltrirt, das Filtrat mit HS behandelt, eingedampft und mit Weingeist gefällt, wieder in Wasser gelöst, abermals mit Weingeist gefällt und dies nochmals wiederholt, worauf das Gummi schliesslich einigemale mit heissem Weingeist gewaschen wurde.

Nach dem Eindampfen und Wiederauflösen in Wasser blieb es jetzt auf Zusatz von Bleiessig klar. Es stellte eine amorphe, rothbraun gefärbte, in dünnen Blättern durchsichtige, zu einem bräunlich gefärbten Pulver zerreibliche, geruch- und geschmacklose Masse dar, in Wasser leicht und in jedem Verhältniss löslich, auch noch löslich in schwachem Weingeist, etwas hygroscopisch, von neutraler Reaction. Mit Natronkalk erhitzt, gab es noch ein wenig Ammoniak; beim Verbrennen auf dem Platinblech hinterliess es sehr wenig einer alkalisch reagirenden, in Wasser löslichen Asche. Die ziemlich concentrirte Lösung des Gummis gab keine Trübung mit Gerbsäure, Bleiessig, Quecksilberchlorid, gelbem Blutlaugensalz, Chlorwasser. Durch Bleiessig und Ammoniak wurde es gelatinös gefällt. Mit Chlorbaryum gab es eine geringe, nach Zusatz von Salzsäure nicht verschwindende Trübung. Es gab mit Kupfervitriol und überschüssiger Natronlauge eine klare, grünblaue Mischung, in welcher es das Kupferoxyd in geringem Maasse und langsam schon in der Kälte, leicht beim Erhitzen reducirte. Eine mit Thierkohle entfärbte Lösung dieses Gummis zeigte ein Rotationsvermögen von 3°,5 nach links. Dieselbe enthielt

0,980 Grm. des Gummis, woraus sich das Molecularrotationsvermögen desselben zu — 48°,2 ergiebt. Denn

$$a = 3^0{,}5 \text{ links.}$$
$$p = 0{,}980 \text{ Grm.}$$
$$l = 2 \text{ Dm.}$$
$$v = 27 \text{ CC.}$$

$$\text{also } [\alpha]j = 3{,}5 \frac{27}{2.0{,}980} = 48^0{,}2 \text{ links.}$$

Arabisches Gummi besitzt nach Bechamp ein Drehungsvermögen von — 36°. Das aus Rhiz. Gram. erhaltene Gummi (Quecken-Gummi) unterscheidet sich von jenem also durch stärkeres Drehungsvermögen, ausserdem aber auch dadurch, dass es durch Bleiessig nicht gefällt wird, dass es CuO in alkalischer Lösung reducirt und dass es, mit verdünnter SO^3 behandelt, einen linksdrehenden Zucker liefert, während arabisches Gummi dabei einen rechtsdrehenden Zucker giebt.

1,310 Grm. des mit Thierkohle behandelten, noch etwas gelblich aussehenden Gummis wurden in 25,0 Grm. Wasser gelöst, 2,0 Grm. verdünnte SO^3 zugefügt und damit 8 Stunden lang bei 95° digerirt, hierauf die Flüssigkeit mit BaO, CO^2 neutralisirt, abfiltrirt, das Filtrat eingedunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen; er betrug 1,350 Grm. Um den gebildeten Zucker rein zu erhalten, wurde dieser Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen, welcher nach dem Verdunsten 1,255 Grm. Zucker hinterliess. Der in Weingeist unlösliche Theil betrug also 0,095 Grm.; er war dunkelbraun gefärbt, bestand aus stickstoffhaltiger Substanz mit unorganischen Salzen, reagirte neutral, gab mit Bleiessig einen flockigen, in Essigsäure leicht löslichen, mit Gerbsäure einen in Essigsäure schwer löslichen Niederschlag, mit Ferrocyankalium keine Trübung, beim Kochen für sich keine Fällung, auch nicht nach Zusatz von NO^5; mit Natronkalk erhitzt, reichlich Ammoniak. Die wässrige Lösung des

erhaltenen Zuckers zeigte nach dem Entfärben mit Thierkohle ein Rotationsvermögen von 2⁰,25 nach links und enthielt 0,732 Grm. Zucker, woraus sich das Molecularrotationsvermögen desselben zu —41⁰,4 berechnet; denn

$$a = 2{,}25 \text{ links.}$$
$$p = 0{,}732 \text{ Grm.}$$
$$l = 2 \text{ Dm.}$$
$$v = 27 \text{ CC.}$$

$$\text{also } [\alpha]j = 2{,}25 \frac{27}{2 \,.\, 0{,}732} = 41^{0}{,}4.$$

Dieser Zucker reducirte CuO in alkalischer Lösung leicht in der Kälte zu Cu^2O.

Von den beim Ausfällen und Auswaschen des Gummis erhaltenen, gesammelten und gemischten, Zucker und freie Essigsäure enthaltenden weingeistigen Flüssigkeiten wurde der Weingeist abdestillirt, der hinterbleibende rothbraune Syrup mit Wasser vermischt, Bleiessig und PbO, CO^2 zugesetzt, digerirt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch HS vom Blei befreit, eingedampft und mit Weingeist von 95⁰,0 behandelt. Dabei löste sich nur ein Theil der dickflüssigen Masse, der nach öfterem Auskochen mit Weingeist hinterbleibende Rückstand war sehr schwer löslich in Weingeist, stickstoffhaltig, schmeckte süss und gab mit Bleiessig eine geringe Fällung, war also wohl ein mit stickstoffhaltiger organischer Substanz gemengter oder verbundener Zucker, ein Uebergangsproduct zwischen dem in dem Rhiz. Gram. enthaltenen Gummi und Fruchtzucker. Seine mit Thierkohle behandelte, doch nicht gang farblos zu erhaltende Lösung zeigte ein Drehungsvermögen von 4⁰,25 nach links. Sie enthielt 1,262 Grm. des Zuckers, woraus sich das Molecularrotationsvermögen desselben zu —45⁰,4 ergiebt. Denn

$$a = 4{,}25^{0} \text{ links.}$$
$$p = 1{,}262 \text{ Grm.}$$
$$l = 2 \text{ Dm.}$$
$$v = 27 \text{ CC.}$$

$$\text{also } [\alpha]j = 4{,}25 \frac{27}{2 \,.\, 1{,}262} = 45^{0}{,}4 \text{ links.}$$

Das Resultat dieser vorläufigen Untersuchungen ist folgendes:

Die Queckenwurzeln enthalten:

1) einen stark linksdrehenden (Frucht-)Zucker,

2) einen rechtsdrehenden Zucker (keinen Rohrzucker),

3) ein eigenthümliches, durch Spaltung linksdrehenden Zucker lieferndes und mit stickstoffhaltigen, organischen Substanzen auf eigenthümliche Weise gepaartes linksdrehendes Gummi,

endlich

4) mit stickstoffhaltigen, organischen Substanzen gepaarte, süssschmeckende Uebergangsproducte zwischen diesem Gummi und Fruchtzucker.

Beobachtung einer krystallisirten Verbindung von Aethylmercaptan mit Wasser.

Von Hermann Müller, Assistenten am chemisch-pharmaceut. Institute zu Jena.

Bei der Darstellung von Mercaptan durch Destillation sehr concentrirter Lösungen von Natriumsulfhydrat und ätherschwefelsaurem Kali, wobei die sich entwickelnden Dämpfe auf + 2° C. abgekühlt wurden, erstarrte der grösste Theil des Destillates zu einer krystallinischen Masse, die das Kühlrohr (gläsernes Schlangenrohr) zu verstopfen drohte. Ueber diesen Krystallen fand sich in der Vorlage noch etwas flüssiges Mercaptan, welches abgegossen wurde.

Die Krystalle schmolzen bei 12°C. unter Zersetzung, indem sich zwei Flüssigkeitsschichten bildeten, die untere aus Wasser, die obere aus Mercaptan bestehend; das Volumen des freigewordenen Wassers betrug ungefähr das 6 fache von dem des Mercaptans. Nach dem spec. Gew. des letzteren, welches = 0,842 ist, würde dies einem Gewichtsverhältniss von ungefähr 12,4% Mercaptan und 87,6% Wasser, oder einem Aequivalent-Verhältniss von 1 Aeq. Mercaptan und 48 Aeq. Wasser entsprechen.

Die Verbindung war in der Kälte ganz beständig, aber nachdem sie einmal durch Wärme zerlegt war, gelang es nicht, die beiden entstandenen Flüssigkeitsschichten durch Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohre wieder zu vereinigen.

Jena, Februar 1872.

Zwischenvorgänge bei der Entwickelung von Kohlenoxydgas aus Ferrocyankalium durch concentrirte Schwefelsäure.

Von Dr. Carl Jehn in Geseke.

Während man früher sich damit begnügte, bei den chemischen Reactionen das unantastbare Endresultat genau zu kennen, bemüht man sich jetzt besonders, auch die Zwischenvorgänge klar zu stellen. Besonders reich an solchen Zwischenvorgängen ist die Darstellung des Kohlenoxyds aus Ferrocyankalium mittelst Schwefelsäure. Die Zersetzungsgleichung ist bekanntlich folgende:

$$K^4FeCy^6 + 6(H^2SO^4) + 6H^2O = 2(K^2SO^4) + FeSO^4 + 3[(H^4N)^2SO^4] + 6CO$$

d. h. es entweichen 6 Molecüle CO, während beziehungsweise 1, 2 und 3 Mol. Ferro-Kalium- und Ammonium-Sulfat zurückbleiben.

Die wirkliche Umsetzung dürfte jedoch folgendermaassen vor sich gehen. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ferrocyankalium bildet sich zunächst Kaliumsulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure. Diese zerfällt in Blausäure und Ferrocyanür, welches letztere sich mit der Schwefelsäure in Ferrosulfat und Blausäure umsetzt. Jedes Molecül Blausäure nimmt bei Gegenwart der starken Schwefelsäure 2 Mol. Wasser auf und bildet damit ameisensaures Ammoniak. Das ameisensaure Ammoniak wiederum zersetzt sich unter dem Einflusse der Schwefelsäure in Ammoniumsulfat und Kohlen-

oxyd. Dieses wechselseitige Bilden und Zersetzen in statu nascendi findet seinen Ausdruck in nachstehenden Gleichungen:

I. $K^4FeCy^6 + 2H^2SO^4 = H^4FeCy^6 + 2K^2SO^4$.

II. $H^4FeCy^6 = 4HCy + FeCy^2$.

III. $FeCy^2 + H^2SO^4 = FeSO^4 + 2HCy$.

IV. $6HCy + 12H^2O = 6[CH(H^4N)O^2]$.

V. $6(CH^5NO^2) + 3(H^2SO^4) =$

VI. $3[(H^4N)^2SO^4] + 6CO + 6H^2O$.

Genau genommen, zerfällt auch das ameisensaure Ammoniak zunächst in Ammoniak und Ameisensäure, und diese in Wasser und Kohlenoxyd, während Ammoniak und Schwefelsäure Ammoniumsulfat bilden.

Pharmaceutische Notizen.

Von Otto Facilides, Apotheker in Zwickau.

a) Carbolsäure

im krystallisirten Zustande, wie sie zu medicinischen Zwecken in den Handel kommt, ist beim Dispensiren höchst unangenehm zu handhaben, da man beim Abwiegen Schwierigkeiten hat, ganz abgesehen von der mehr oder mindern Beschmutzung der damit in Berührung kommenden Gegenstände. Wasser ist ein schlechtes, Weingeist und Aether sind allerdings bessere, jedoch nicht in allen Fällen und Zusammensetzungen zu verwendende Lösungsmittel. Diesen Unannehmlichkeiten glaube ich begegnen zu können, indem ich der festen Carbolsäure 10% reinen kochsalzfreien Glycerins von 1,25 sp. G. zusetze.

Die mit Glasverschluss versehene, die Carbolsäure enthaltende Flasche sammt dem Glycerin erwärme ich im Wasserbade vorsichtig auf circa 30°, mische nun beide Flüssigkeiten und erhalte ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht wieder erstarrendes Gemenge, das nach Bedürfniss getropft oder gewogen werden kann.

b) Storax

bei ist Scabies bekanntlich eins der besten Mittel. Jedoch leider ist der liquide Storax durch mechanische Beimischungen immer mehr oder weniger verunreinigt, so dass durch Verreibung in gelinder Wärme mit Oel zu gleichen Theilen diesem Uebelstande, da nunmehr die fremden Körper durch Absetzen oder Coliren zu entfernen sind, abgeholfen werden muss, um für Erwachsene dieses Präparat vollkommen dem Wunsche entsprechend zu machen. Bei Säuglingen hingegen mit ziemlich sensibler Haut schien es geboten, das Liniment gelinder zu machen, ohne die Gegenwart des wesentlichen und wirksamen Princips zu sehr abzuschwächen.

Vortheilhaft und dabei vollkommen dem Zwecke entsprechend, indem es noch völlig die Poren der Haut schliesst und somit die Brut tödtet, erschien ein auf folgende Weise bereitetes Mittel.

Ein hartgekochtes Eigelb mit dem gleichen Gewichte Ung. Glycerini verrieben, mischt man sorgfältig mit einer der ganzen Portion gleichen Menge des obengereinigten Storax so lange, bis ein Ung. molle entstanden ist, dessen Anwendung keinerlei Schmerz verursacht.

c) Emplastrum adhaesivum extensum

wurde früher in jeder Apotheke bereitet, jedoch jetzt thut man es wohl nur noch selten, um so weniger, da die Herren Aerzte nur in wenigen Ausnahmen ein mit der Hand gestrichenes oder gar nach ihrer eigenen Vorschrift bereitetes Heftpflaster beanspruchen. Mit vollem Rechte führt sich das in doppelter Breite liegende in Yards abgetheilte englische, oder gut deutsche Pflaster, überall ein. Nur wollte es mir, besonders in den Wintermonaten, wenn das Pflaster im Vorrathsraume oder in der etwas kühlen Officin aufbewahrt war, hauptsächlich jedoch, wenn solches länger auf Lager, öfter scheinen, dass beim Aufrollen sich Lamellen lösten und die ursprüngliche Heilkraft beeinträchtigt sei. In den meisten Fällen

wollte selbst bei sorgfältigem Erwärmen die alte Vorzüglichkeit nicht wieder eintreten, oder wenigstens nicht in dem ursprünglichen Grade wieder sich gewinnen lassen. Diesem Uebelstande zu begegnen, brachte ich eine fragliche Pflasterrolle in ein mässig erwärmtes Zimmer, rollte sie nach einiger Zeit auf einem geräumigen Tische auf, befestigte sie horizontal und gab nun mittelst eines kleinen Schwammes oder Pinsels einen dünnen Ueberzug von Terpenthinöl. Hatte das Pflaster hierauf einen Tag ausgespannt gelegen, so war das Terpenthinöl theils verflogen, theils hatte es sich Eintritt in die Decke des Pflasters geschaffen und somit diesem eine wenn auch nicht plastische, doch cohärirende Beschaffenheit ertheilt. Nunmehr rollte ich es auf und brachte es an den ursprünglichen Ort der Aufbewahrung zurück.

d) Aqua chlorata

ist eins von den Präparaten, deren Bereitung man mit Fug und Recht in die chemischen Fabriken verlegen kann, sofern man nicht eines Eleven halber sich mit Herstellung des so billigen Dinges befassen will. Des Lutiren der Kette von Entwickelungs-, Wasch- und Absorptionsgefässen ist der unangenehmster Theil und muss mit grosser Gewissenhaftigkeit ausgeführt werden, um nicht Schaden an Gesundheit oder allen in der Nähe befindlichen metallenen Gegenständen zu erfahren. Ich benutzte dazu einen Kitt folgender Art, den ich empfehlen kann. Eine in der Wärme bereitete syrupsdicke Lösung von Schellack und eine eben solche von Kautschuk in Benzin wurde einzeln dargestellt, hierauf gemischt und mit einem Pinsel zu wiederholten Malen aufgetragen jedoch mit der Vorsicht, den vorhergegangenen Anstrich zuvor trocknen zu lassen.

Der Erfolg war ein vorzüglicher, da ich die Korke selbst möglichst consistent gewählt hatte, auch im Bohren und Feilen der Oeffnungen der Korke mit Fleiss vorgegangen war.

e) Tinte

wird gewiss selten ein Defectar mit besonderem Vergnügen auf seiner Tafel verzeichnet finden, und doch lässt sich deren Dar-

stellung zu einer weit reinlicheren Arbeit umwandeln, und das Präparat allen Ansprüchen gerecht machen. „Die Tinte muss auch gemacht werden,“ so pflegt meist der mit dem Einfassen dieses wichtigen Artikels betraute Stösser oder Lehrling schmunzelnd mitzutheilen, sobald aus dem Fasse trotz Anstrengung nichts Dünnflüssiges mehr zu erlangen ist. Mit einem Galgenhumor beginnt nun der Defectar die meist grosse Menge der angehäuften Sedimente auszulaugen, wenn nicht schon der Lehrling, seines Ausgehetags halber, auf eigene Rechnung und Gefahr eine Verdünnung vorgenommen hatte.

Ist nun die Manipulation beendet, so wird meist dieser Auszug an der Stelle des Wassers verwendet. — Ich verfahre auf andere Weise. — Die grobgestossenen Galläpfel (denn die Gallustinte, so sehr man sie auch angeschwärzt oder verdächtigt hat, wird ihre Vorzüge stets bewahren) macerire ich mit der vorgeschriebenen Menge Wasser acht Tage lang, sammele dann auf einem Tuche, lasse abtropfen und bringe das Durchgelaufene nach und nach wieder auf die das Colatorium bedeckenden Gallen.

Das Ablaufen verlangsamt sich, man stellt die Gefässe bei Seite und fährt acht bis vierzehn Tage fort mit dem immer neuen Aufgiessen. Nunmehr bringe ich den meist Gallussäure enthaltenden Auszug aufs Feuer, lasse aufkochen, um die Schimmelsporen zu zersetzen und dann in das Standgefäss, wo mittelst Eisenoxydliquor, (nicht Oxydul-) etwas Carbolsäure und Gummi die Mischung fertig gemacht wird. Auf diese Weise erhalte ich das Dreifache der sonst mit gleichen Ingredienzien erzielten Ausbeute an einer recht guten Tinte, ohne den geringsten Schmutz dabei verursacht zu haben. Als Verhältniss muss man sich an Versuche halten, da der Gehalt der Galläpfel stets verschieden ist und somit auch der Eisenzusatz sich diesem accomodiren muss.

Emplastrum fuscum.

Von H. Pähler, Apotheker in Gollub.

Wenn man 200 Grm. Mennige, 400 Grm. Baumöl, 100 Grm. Wachs und 6 Grm. Campher nach der bekannten Methode zusammenkocht, so gelangt man zu ungefähr 700 Grm. Emplastrum fuscum, welches sofort in eine aus einem Bogen Wachspapier von gewöhnlichem Format angefertigte Papierkapsel ausgegossen werden kann und dadurch eine Dicke von ungefähr einem Viertelzoll (etwas über $1/2$ Centim.) erhält, was wohl durchschnittlich die gewünschte Dimension sein wird. Zur leichteren Eintheilung des Präparates kniffe man den anzuwendenden Bogen Wachspapier zuvor in seiner grösseren Ausdehnung in 16, in der kleineren in 12 gleiche Theile. Der in dieser Weise eingekniffte Bogen enthält $16 \times 12 = 192$ gleich grosse Vierecke. An den Rändern des Bogens gehen jedoch davon für die Pflastermasse 2×16 und 2×10, also 52 Vierecke verloren, welche zur Herstellung der Capsel verbraucht werden. Es bleiben 140 Vierecke übrig, welche sich später ganz deutlich in der erkalteten Pflastermasse abzeichnen. Das Wachspapier lässt sich besser von derselben ablösen als gewöhnliches. Es bleibt dann nur übrig, mit Lineal und Messer den auf der Pflastermasse abgezeichneten Theilen nachzugehen. Kocht man mehr als obige Quantität auf einmal, so muss man entweder aus einanderwägen, oder grösseres Format des Papiers anwenden. 700 Grm. Pflaster, in 140 Theile getheilt, ergeben für jeden Theil ein Gewicht von 5 Grm. Man kann also jeden Theil à $1/2$ Sgr. verkaufen und erreicht den Zweck der Anfertigung und der Eintheilung dieses häufig im Handverkauf verlangten Pflasters in dieser Art am schnellsten und einfachsten.

Vor dem Ausgiessen eingekniffte Papierkapseln sind uberall zu Cerat. labiale, zu Cera alba, C. nigra und C. flava, überhaupt dort zu empfehlen, wo irgend eine später zum Verkauf einzutheilende Masse ausgegossen werden soll.

II. Naturgeschichte und Pharmacognosie.

Die Eisenquelle zu Pausa.

Von Otto Facilides, Apotheker in Zwickau.

Interimistisch mit der Administration der Apotheke zu Pausa betraut, hatte ich Gelegenheit, das am Orte befindliche Bad kennen zu lernen und dürfte, obgleich dieses einer Sage zufolge im Mittelpunkte der Welt gelegen, weniger bekannt sein; wesshalb ich mir erlaube, weit entfernt eine Monographie liefern zu wollen, nur einige meiner Beobachtungen hier niederzulegen.

Des Pausaer Gesundbrunnens geschieht in einem Actenstücke vom Jahre 1739 zuerst Erwähnung und durch Fama, dieses böse Weib, die sonst wie jetzt ihr Spiel getrieben, sind im Volksmunde verschiedene traditionelle und höchst abweichende Aussagen über die Entdeckung genannter Quelle verbreitet. Das lauschige Plätzchen unserer Nymphe erhielt von guten, rechtgläubigen Vorfahren den Namen „Gottesgeschenk,“ einer Benennung, der ich mich, abgesehen von Bergwerken, aus einer Urkunde meiner Vaterstadt Plauen in ähnlicher Weise erinnere, in welcher, des an der Quelle der Elster gelegenen Gesundbrunnens (des jetzigen Bades Elster) gedenkend, von der heiligen Elster gesprochen wird.

Das eigentliche Bad Pausa ist circa 800 Meter vom Städtchen gleichen Namens entfernt, am unteren Ausgangspunkte eines seichten Defilées, welches, nach dem unmittelbar hinter dem Brunnenhause gegen Süden langsam anstei-

genden Bergkamme sich in leichten Intervallen gradatim hinaufziehend, endlich darin verschwimmt, dabei nach oben jedoch eigenthümlicher Weise sich ausbreitend, gleichsam als dreieckige mit der Spitze nach unten liegende Fläche, einem Faltenfilter ähnlich, hin, die Educte liefert. Das den Bergabhang bildende Grundgebirge, aus Grauwackenschiefer bestehend, ist eines Theils mit einer durch die Zersetzung bedingten Letten- und Lehmschicht, hauptsächlich hier jedoch mit einem mächtigen Lager von Torfmoor bedeckt, welcher an verschiedenen Stellen sumpfige, durch Quellen bedingte, auf wasserhaltenden Untergrund basirte Plätze zeigt.

Dem einfachen Gesetze der Schwere folgend, bahnt sich von dem Höhenkamme dieses Wasser unsichtbar in der äusserst seicht abfallenden Thalsohle durch den Moorgrund, dabei eventuell grössere oder kleinere zu Tage tretende Wasseranhäufungen bildend, bis zum Bade herab, uns hier als das Gottesgeschenk entgegentretend, seinen unterirdischen Weg. Das aus den obersten Quellen des Berges auftretende Wasser kann mit Recht den Namen eines sogenannten wilden Wassers erhalten, da ein Theil desselben, aufgefangen und durch Röhrenleitungen in die Stadt geführt, hier als Trinkwasser verwendet, keinen specifischen Geschmack und Geruch, ebenso wenig als Eisenockerablagerung zeigt. Wohl aber findet man in dem Maasse, als dasselbe tiefer nach dem Bade herabkömmt, deutlichen Geschmack und Sedimente von Eisen, wozu vom wesentlichen Einfluss sein mag, dass zwischen genannten teichartigen Wasseranhäufungen keine sichtbaren und zu Tage liegenden Abzugskanäle befindlich sind, das Wasser vielmehr die Torf- und Moormassen mittelst Durchsickerns überwinden muss, so dass die neben und zwischen den Teichen liegenden saueren Wiesen, wenn auch keine pontinischen, doch von den Badegästen gefürchtete, mit schmutzig gelbem Wasser gefüllte Sümpfe bilden.

Bekanntlich liefern die im Torf- und Moorgrund fortdauernd in Zersetzung begriffenen Pflanzenstoffe viel Kohlensäure, die in Folge der zähen Consistenz des Bodens zum grössten Theile zurückgehalten wird; das langsam sickernde

Wasser, durch Druck und Temperatur bedingt, schwängert sich damit, während die gleichzeitig vorhandenen mineralischen Bestandtheile des Moorgrunds, als Schwefelkies, Kalk und Talk sich lösen und daraus ein alkalisch-salinisch-hepatischer Säuerling, eine Heilquelle, hervorgehen muss. Um so mehr ist dieses anzunehmen, als von der ersten Quelle bis zu ihrer Fassung im Brunnenhause ein Raum von circa 500 Meter zurückgelegt werden muss.

Das hier in steinerner Fassung vereinigte Wasser ist, wie schon mitgetheilt, ein Geschenk Gottes genannt worden, während der mehr südlich und etwas höher gelegene neuere Brunnen, die Sophienquelle, analogen Ursachen, jedoch theilweise unter Zutritt der aus der Luft condensirten Niederschläge, ihre Existenz verdankt, aus eisenhaltigem Thon quillt, nur kürzere Zeit mit dem Moorgrunde in Berührung, und in Folge dessen auch schwächer an den erstgenannter Quelle in hohem Grade eigenen Beimischungen und Bestandtheilen gefunden wird.

Wie bei allen erdig alkalischen Stahlquellen, ist die Farbe des Wassers im statu nascendi vollkommen klar, nach Schwefelwasserstoff riechend, von dem specifischen Eisen-, jedoch gleichzeitig erfrischend prickelndem Geschmack. Im Glase starke Perlen aufwerfend, zeigt es, mit leichter Trübung beginnend, nach einiger Zeit einen ocherfarbigen, schlammigen Niederschlag. Oberflächlich bildet sich gleichzeitig ein schillerndes, gelbes Häutchen, da unser wachsamstes Polizeiorgan, der Sauerstoff, einen Theil der der Tiefe geraubten Schätze requirirt, während die untreue Kohlensäure ihren Verbündeten schwimmen lässt. Die Temperatur der Quelle ist recht erquickend zum Trinken, zum Baden hingegen ohne Zusatz warmen Wassers, da die sonst übliche Dampfheizung noch nicht angebracht, ist, zu kühl.

Zu beiden Zwecken von mir gebraucht, beobachtete ich recht erfreuliche Resultate und konnte wohl von der anregenden Wirkung etwas beobachten, keineswegs aber von einem, von begeisterten Consumenten dem zu reichlichen Genusse genannten Wassers zugeschriebenen Brunnenrausche,

Baderausche und Badeausschlage irgend etwas bemerken.

Wenn ich diesem kleinen Bade das Prädikat eines angenehmen gebe, so gehe ich dabei von der Ansicht aus, dass, wer zwischen den Reizen des Ballsaales und der Tafel, des Theaters und der Concerte erkrankt ist und zu seiner Heilung ein naturgemässes, dem Treiben grösserer Städte geradezu entgegengesetztes Leben bedarf, dem entspricht der ländliche, stille, dem Gemüthe so wohlthuende Charakter dieses Ortes in der vollkommensten Weise.

Noch einmal Pausa.

Von Dr. H. Ludwig, a. Prof. in Jena.

Einige Reactionen der Pausa'er Eisen- und Schwefelquelle beobachtete ich Sonntag den 4. Septbr. 1864 Nachmittags an Ort und Stelle.

A. Das aus der Eisenquelle beim Schützenhause frisch geschöpfte Wasser erschien farblos und schmeckte etwas schweflig, hinterher eisenhaft.

Schwache violette Färbung des blauen Lackmuspapiers;
Galläpfelaufguss deutliche violette Färbung;
Gelbes Schwefelammonium sogleich schwarzgrüne Färbung;
Kaliumeisencyanid augenblicklich intensiv blaue Färbung;
Bleiessig weissen Niederschlag;
Chlorbaryum keine Trübung.

B. Das aus der sog. Schwefelquelle geschöpfte Wasser war schwach getrübt. Es gab mit Bleiessig einen weissen Niederschlag; mit Chlorbaryum eine kaum merkliche Trübung; mit Schwefelammonium eine grüne Färbung und Trübung. —

Der frühere Besitzer des Bades, jetzige Oekonom Franz Tittel diente uns (meinem damaligen Assistenten C. Wein-

hold und mir) als Führer zu den Moorlagern oberhalb des Bades. Pausa ist gegen Nordostwinde geschützt. Gleich hinter Pausa, auf dem Wege nach Mehltheuer, tritt der Thonschiefer zu Tage, seine Schichten sind in der Richtung nach Pausa geneigt.

Auf unserem Wege von Schleiz nach Pausa hatten wir Gelegenheit, die verschiedenartigsten Pilze zu beobachten.

Herr Weinhold machte mich auf die folgenden aufmerksam: Agaricus nudus, Agaricus luteus (schleimig, ekelhaft), Agaricus deliciosus, Reizker, mit orangerother Milch, essbar); Ag. virginalis, essbar, mit breitsperrigen Lamellen; Agaricus procerus, (Parasolschwamm, 1 Fuss im Durchmesser); Agaricus campester (ächter Champignon, von angenehmem Geruch, mit röthlichen Lamellen); Bovista granulata; Clavaria coralloides (weich), Clavaria aurantiaca (zähe), Polyporus variegatus (braun mit weissem Rande), auch Polyporus versicolor. Kleinere und grössere Hydnumarten (mit Blutströpfchen); Cantharellus cibarius (den Pfifferling, gelb, Lamellen am Stiele herablaufend, querrunzlig; essbar); Agaricus violaceus (giftig); Semmelpilze (essbar); Boletus bovinus (gelb); Agaricus eburneus (Elfenbeinblätterpilz); Clavaria botryoides (rothbraun); Hydnum imbricatum (mit Schuppen und Stacheln); Habichtsschwamm (essbar); Amanites asper (grau und röthlich, giftig).

Ein Agaricus mit schwarzem Stiel und gelben Lamellen; Baeomyces roseus; Amanita muscaria (Fliegenschwamm, im Jugendzustande weiss mit Schuppen, aufgeschnitten gelb werdend und den Ring zeigend).

Bovista gemmata oder Lycoperdon gemmatum, (auf der Anhöhe hinter Pausa).

Tags vorher auf dem Wege von Schleiz nach Möschlitz und Schloss Burgk fanden wir schon im Walde Agaricus squamosus (gelb, giftig), Agaricus ovinus, Agaricus scorodonius, Boletus sapidus, Agaricus emeticus (Russula emetica, den Speiteufel), Boletus

edulis (Steinpilz), Amanita phalloides (den falschen Champignon, giftig) und Hydnum repandum (essbar).

In dem Gärtchen des Gasthauses zu Burgk, von dem man eine prächtige Aussicht in das kesselförmige Thal der tiefunten in schönen Bogen dahin fliessenden Saale geniesst, fanden wir Nicandra physaloides verwildert. Im Walde an den Thonschieferfelsen blühten Arabis arenosa, Cytisus nigricans und Dianthus caesius.

Notiz über die Eichenmanna von Kurdistan.

Von Dr. F. A. Flückiger, Prof. in Bern.

Die schöne Arbeit des Herrn Prof. Ludwig über die Bestandtheile einiger Mannasorten des Orients*) lässt in Betreff der Eichenmanna einen Zweifel übrig. Derselbe fand nemlich darin gegen 48 pC. Traubenzucker, viel Schleim, wenig Amylum und kein Dextrin. Berthelot**) dagegen hatte eine nordöstlich von Mossul durch Dr. Gaillardot gesammelte Manna von Kurdistan in Procenten zusammengesetzt gefunden aus:

Rohrzucker	61,0
Invertzucker	16,5
Dextrin	22,5.

Er giebt über die hierbei in Abzug gebrachten Pflanzentheile und das Wasser nichts an und schildert die Manna als eine ziemlich feste, teigartige, mit Blattstückchen gemengte Masse. Der grosse Widerspruch zwischen den Resultaten zweier so ansgezeichneter Forscher machte mir weitere Belehrung über diese Manna wünschenswerth, ganz besonders mit Rücksicht auf das Dextrin, dessen Verbreitung in der Pflanzenwelt noch keineswegs genügend untersucht ist.

*) Archiv der Pharm. 193 (1870) 32.

**) Annales de Chimie et de Physique 67 (1861) 85.

Ich verdanke meinem Freunde Herrn Dr. Christ in Basel eine gute 1870 von Dr. Socin aus Diarbekir mitgebrachte Probe dieser kurdischen Manna. Sie bildet eine durch viele Blattstückchen grünliche, etwas weiche Masse, welche beim Schaben weiss wird, auch da und dort bräunliche Blattschüppchen erkennen lässt. Ein adstringirender Beigeschmack ist kaum wahrnehmbar, auch knirscht die Manna beim Kauen nicht. Zerreibt man etwas derselben mit Mandelöl, so findet man sie, im polarisirten Lichte betrachtet, durch und durch krystallinisch, aber nirgends zeigen sich deutlich ausgebildete Krystalle und eben so wenig Amylumkörner. Bei 100° verlor die Manna, verschiedenen Stellen meiner Probe entnommen, 9,24 pC. Wasser; die getrocknete Substanz hinterliess dann beim Verbrennen 3,47 pC. Asche, was Alles, wie ich denke, auf grosse Reinheit derselben deutet. An Aether giebt die getrocknete, fein zerriebene Manna nur Spuren von Chlorophyll ab; der sehr geringe Rückstand färbt sich mit Eisenchlorid nicht beträchtlich bräunlich.

13 Grm. lufttrockener Manna zog ich ungefähr 10 mal mit kleinen Mengen heissen Weingeistes von 85 Gew.-Proc. aus. Der getrocknete Rückstand wog nur noch 1,222 Grm.; durch Weingeist waren also nicht weniger als 90,6 pC. der ganzen Masse aufgelöst worden. Nach dem Verdunsten des Weingeistes schieden sich Flocken in unbedeutender Menge aus; der mit Wasser verdünnte Rückstand lieferte nach dem Filtriren und Eindampfen eine gelbliche, angenehm süss schmeckende Flüssigkeit, welche Lackmuspapier nicht veränderte und auf Zusatz von Eisenchlorid schwach grünlich braun, nicht blau gefärbt wurde. In Glycerin und Natron gelöstes Kupferoxyd wurde schon in der Kälte sofort energisch reducirt, in der Siedhitze auch alkalisches Wismuthtartrat.

Nach dem Eindampfen dieser Zuckerlösung hinterblieb ein Syrup, der auch nach monatelangem Stehen nicht krystallisirte, obwohl der Zucker, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, in der Manna selbst wenigstens krystallinische

Structur besitzt. Da seine Auflösung rechts rotirt, so halte ich diesen Zucker mit Ludwig für Traubenzucker.

Den vom Weingeiste nicht gelösten Rückstand, betragend	1,222 Grm., kochte
ich nun mit viel Wasser aus, trocknete wieder und fand, dass jetzt noch	1,123 „ übrig
geblieben waren. Das Wasser hatte also nur aufgenommen	0,099 Gr. = 0,76 pC.

Dieses Minimum also wäre höchstens als Dextrin anzusprechen, aber ich fand die wässerige Auflösung zwar wohl rechtsdrehend, aber, selbst verdünnt, durch neutrales essigsaures Blei stark fällbar. Der durch Schwefelwasserstoff zersetzte Niederschlag gab einen Schleim, aus welchem ich vermittelst Salpetersäure Krystalle von Schleimsäure gewann. Ich hatte also hier keineswegs Dextrin vor mir, sondern einen Schleim.

In quantitativer Hinsicht (auch in Betreff des Amylum und der Gerbsäure, worauf aber kaum Gewicht zu legen ist) stimmt zwar meine Untersuchung nicht mit derjenigen von Prof. Ludwig überein, wohl aber in dem Hauptpunkte, nemlich in Betreff der Abwesenheit des Dextrins und des Rohrzuckers. Die gegentheiligen Angaben Berthelot's werden wohl darin ihren Grund haben, dass eben die von ihm unter dem gleichen Namen untersuchte Manna anderen Ursprunges war.

Auch für die gewöhnliche Eschenmanna, sowohl die Manna cannellata als für die gemeine schmierige Manna, hat Buignet*) durch scharfsinnige Schlussfolgerungen aus dem optischen Verhalten einen zwischen 11 bis 24 pC. schwankenden Gehalt an Dextrin nachgewiesen, welches vorher gänzlich übersehen worden war. Buignet seinerseits übergeht dagegen den Schleim, welcher unläugbar auch einen Bestandtheil der officinellen Manna bildet, wie ich schon früher**) angegeben habe. Nicht nur schweigt Buignet über diesen

*) Journal de Pharm. et de Chim. VIII (1868) 14.

**) Lehrb. der Pharmacognosie. Berlin 1867. 16.

Schleim, sondern er hebt auch*) ausdrücklich hervor, dass das von ihm aus Manna dargestellte Dextrin durch Bleiessig nicht gefällt werde und durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure keine Spur Schleimsäure liefere. Das Drehungsvermögen der Mannaauflösung wäre nach dem genannten Chemiker allein von der Gegenwart des Dextrins abhängig. Um mich auch über diese Angaben einigermaassen zu belehren, löste ich 1500 Grm. stengeliger Manna (M. cannellata in fragmentis) in viel Wasser auf und liess durch successive Abkühlung und weitere Concentration den Mannit möglichst auskrystallisiren. So wurde schliesslich ein auch bei 0° noch flüssig bleibender Syrup erhalten, welcher schon mit Bleizuckerauflösung einen Niederschlag gab. Letzterer wurde gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes bleibende Flüssigkeit drehte in einem 50 MM. langen Rohre 3,1° rechts; sie enthielt 12 pC. Schleim in Auflösung. Es giebt also, wie dieser Versuch zeigt, jedenfalls in der Manna noch einen rechtsdrehenden Schleim, der jedoch nicht in grosser Menge vorhanden ist. Die Darstellungsweise dieses Körpers spricht schon dafür, dass er wirklich Schleim sei; er lieferte mir durch Salpetersäure eine reichliche Menge schön krystallisirter Schleimsäure.

Eine rechtsdrehende Gummiart habe ich schon vor einiger Zeit (Wiggers-Husemann'scher Jahresbericht 1869. 154) im Gummi der Feronia elephantum nachgewiesen. — In Betreff jenes rechtsdrehenden Mannaschleimes fiel mir seine stark saure Reaction auf. Als ich ihn mit Weingeist auszog, erhielt ich Krystalle, welche ich nach ihren Reactionen für Citronsäure halten muss; meines Wissens ist dieselbe bis jetzt in Manna noch nicht gefunden worden.

Den concentrirten und auf angegebene Weise von diesem Schleime und hierauf vom Schwefelwasserstoff befreiten Mannaauszug concentrirte ich in gelinderter Wärme weiter und

*) l. c. p. 10.

suchte nach Buignet's Verfahren das Dextrin daraus in reiner Form zu gewinnen. Die Flüssigkeit enthält aber immer noch eine kleine Menge eines vermuthlich gummiartigen Stoffes, welcher durch Bleiessig gefällt werden konnte. Nachdem dieses geschehen und das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff beseitigt war, liess ich die Flüssigkeit in sehr gelinder Wärme eindampfen und setzte ihr das doppelte Volum Weingeist (von ungefähr 85 Gew. Procenten) zu, wodurch das gesuchte Dextrin gefällt werden musste. Es schied sich in der That eine untere dickliche Schicht aus, welche ich von dem Weingeist befreite und wiederholt mit heissem Weingeist auskochte. Die Schicht verminderte sich dadurch zusehends und zuletzt blieb mir nur wenig einer hellgelblichen zähen Masse zurück, welche aber selbst nach anhaltendem Austrocknen weich blieb. Ihre Auflösung in wenig Wasser reducirte jedoch schon in der Kälte nach sehr kurzer Zeit die schon erwähnte Glycerin-Kupferoxydlösung, was bei einem Controlversuche mit Dextrin aus Stärkemehl nicht der Fall war. Das vermeintliche Dextrin enthielt daher sehr reichlich Zucker; aller Wahrscheinlichkeit nach bestand meine Masse eben nur aus solchem.

Die Manna enthält, wie ich oben dargethan habe, einen durch neutrales essigsaures Bleioxyd fällbaren Schleim und eine Gummiart, welche sich erst durch basisches Bleiacetat niederschlagen lässt. Da letztere nur in höchst geringer Menge vorhanden ist, so nahm ich einen Theil des nur von jenem Schleime befreiten Mannaauszuges, verdünnte ihn und versetzte ihn in Gährung, welche nur äusserst langsam verlief. Nachher concentrirte ich die Flüssigkeit und überzeugte mich, dass sie in der Kälte nicht auf Kupferlösung wirkte; sie enthielt also in der That keinen Trauben- oder Fruchtzucker mehr. War Dextrin in derselben zugegen, so musste aber doch nach dem Kochen eine Reduction des Kupferoxydes erfolgen. Aber auch dieses fand nicht in recht entschiedener Weise statt, so dass selbst dieser Versuch mich nicht von der Anwesenheit des Dextrins überzeugen konnte. War wirklich Dextrin vorhanden, so musste es durch kurze Ein-

wirkung von verdünnter Schwefelsäure in einen Zucker übergeführt werden, welcher sogleich Kupferoxydul abzuscheiden vermochte. Dieses aber trat auch nicht ein.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich daher hauptsächlich folgendes:

1) Hauptbestandtheil der Manna von Kurdistan ist eine Zuckerart, welche darin krystallisirt enthalten ist. Durch heissen Weingeist ausgezogen, eingedampft und mit Wasser wieder aufgenommen, lässt sich dieser Zucker aber nicht krystallisirt erhalten. Er dreht rechts und reducirt in der Kälte Glycerin-Kupferoxyd-Natron.

2) Dextrin fehlt dieser Manna.

3) Dagegen enthält sie Schleim.

4) Das Verhältniss zwischen letzterem und dem Zucker scheint beträchtlich zu schwanken; sehr reine Manna, wie die mir vorliegende, enthält über 90 Procent Zucker.

5) Die gewöhnliche officinelle Manna cannellata enthält einen durch neutrales essigsaures Bleioxyd fällbaren Schleim, welcher rechts rotirt.

6) Dieselbe liefert in sehr geringer Menge eine zweite, erst durch Bleiessig fällbare Schleimart.

7) Rohrzucker lässt sich aus dieser Manna nicht darstellen.

8) Die befriedigende Reindarstellung von Dextrin gelang mir nicht; immerhin wären gemeine schmierige Mannasorten in dieser Richtung noch zu prüfen.

III. Geheimmittel.

Zusammensetzung zweier pharmaceutischer Geheimmittel.

Von Dr. Emil Pfeiffer aus Jena.

Beide enthielten Stärkekleister als Grundmasse und wurden mir in den Jahren 1863 und 1864 zur Untersuchung übergeben.

a) Das erste, amerikanischen Ursprungs, war ein messerrückendick auf weisses Leder gestrichenes Pflästerchen von etwa 4 Centim. Durchmesser, welches bei Croup der Kinder auf den Hals gelegt wurde.

Der Arzt hielt es für ein Diachylonpflaster mit Arsenik, jedoch ergab es sich einfach als unvollständig coagulirte Stärke, mit etwa 6—8 Tropfen Crotonöl gemischt.

b) Das zweite war die gegen Hühneraugen sehr gerühmte Pommade Galopeau, eine französische Specialität, von der etwa 10 Grm. in einem gut verschlossenen Opodeldocgläschen zum Preise von 1—2 Franken verkauft wurden.

Die chemische und mikroskopische Analyse ergab, dass dieses etwas gallertige, salbenartige Product aus Stärkekleister bestand, mit etwa 8% Schweineschmalz versetzt und mit concentrirter Essigsäure beladen.

Das Mittel wurde Abends vor Bettgehen erbsengross auf das Hühnerauge, sowie rings herum gestrichen und dann mit Goldschlägerhäutchen bedeckt.

Nach 3 — 5 maliger Anwendung des Mittels fiel das Hühnerauge meist von selbst ab, da die umliegende Haut durch die Essigsäure in ihrer Textur gelöst und erweicht war.

Personen mit empfindlicher Haut konnten es jedoch nicht lange damit aushalten.

Ich machte dasselbe nach und suchte es noch zu verbessern, indem ich concentr. Essigsäure zuerst mit Gummi Ammoniacum und Gummi Galbanum emulgirte, dann Stärkemehl zusetzte und gelind erhitzte, darauf sogleich ein wenig Fett darüber strich und es dann später gut durcheinander mischte. —

Das Enthaarungsmittel Busma des E. Bühligen in Leipzig

ist das allgemein bekannte orientalische Rhusma (Rhusma turcarum, ein im Orient zur Wegnahme der Baarthaare gebräuchliches Gemenge aus Aetzkalk, Auripigment und Wasser, welches in Breiform aufgetragen wird. Handwörterb. d. reinen und angew. Chemie Bd. VI, S. 863). Ein Gemisch von 2 — 3 Th. Schwefelarsen mit 15 Th. gepulvertem Aetzkalk muss hier mit 1 Thaler für das Loth bezahlt werden, während es mit 1 Groschen schon gut bezahlt wäre. (*Industrieblätter, Nr. 8, 1872.*)

H. L.

B. Monatsbericht.

I. Chemie.

Chemische Untersuchung der Beeren von Berberis vulgaris.

Die vollständig reifen, hochrothen Früchte der Berberis vulgaris wurden von E. Lenssen nach der Methode von Fresenius untersucht. — 50 Grm., abgewogen, zerdrückt, gepresst und auf das Colatorium gebracht, gewaschen, wieder zerdrückt und mit Wasser behandelt, bis Lackmuspapier nur noch kaum bemerklich reagirte, gaben 1 Liter Filtrat, die löslichen Bestandtheile enthaltend. Die Untersuchung des Filtrats ergab:

1) Säurebestimmung mittelst titrirter Natronlauge (100 CC. derselben 7,217 Grm. Aepfelsäurehydrat entsprechend): 10 CC. Natronlauge neutralisirten 218,0 Filtrat, entsprechend 6,62 % Aepfelsäurehydrat.

2) Zuckerbestimmung: 20 CC. titrirter Cyanquecksilberlösung (entsprechend 0,05 Grm. Traubenzucker) erforderten 28,0 CC. Filtrat. Hiernach berechnen sich 3,57 % Traubenzucker.

3) Bestimmung des Gesammtrückstandes des Löslichen 200 CC. Filtrat wurden in der Platinschale abgedampft, der Rückstand bei 100° C. getrocknet, bis sich constantes Gewicht zeigte = 1,3035 Grm. d. i. 13,03 % fester Rückstand.

4) Aschebestimmung: Obiger Rückstand von 200 CC. eingeäschert, gab 0,0960 Grm. = 0,96 % Asche.

5) Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen: 200 CC. Filtrat wurden im Wasserbade zur Trockne abgedampft, zur Bestimmung des Stickstoffs mittelst Natronkalk aufgenommen und das Ganze nach der Mischung in ein Verbrennungsrohr gebracht, wo 10 CC. titrirter Schwefelsäure vorgeschlagen waren. (10 CC. Schwefelsäure enthielten 0,1810 Grm. SO^3 und neutralisirten genau 11,16 CC. Natronlauge.) Zurücktitrirt wurden 10,1 CC. Natronlauge, so berechnet sich der Stickstoffgehalt zu 0,0798 % und nach dem Verhältniss 15,5 : 100, berechnen sich somit die stickstoffhaltigen Sub-

stanzen zu 0,51 %. Der Gesammtgehalt des Löslichen in Procenten beträgt wie angegeben:

	13,03 %;
darin an Traubenzucker	3,57 „
freier Säure	6,62 „
stickstoffhaltigen Substanzen	0,51 „
Asche	0,96 „

6) Aus der Differenz ergeben sich die löslichen Pectinkörper zu 1,37 „

Der unlösliche Theil der 50 Grm. Beeren wurde bei 100° C. andauernd getrocknet, bis derselbe constantes Gewicht zeigte, und wog derselbe sodann 6,1450 Grm. — Die Kerne wurden von den Schalen mechanisch getrennt und gewogen.

7) Dieselben ergaben 4,0200 Grm. = 8,04 % Kerne. Für Cellulose und Pectose blieben somit noch 2,125 Grm.

8) Die Gesammtasche des Unlöslichen von 50 Grm. Beeren wog 0,1785 Grm. = 0,357 % Asche.

9) Für die Bestimmung der Pectose wurden 50 Grm. Beeren mit wenig Wasser zerquetscht, mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. SO^3 und 20 Thle. HO) versetzt und mehre Tage bei mässiger Temperatur digerirt, solange, bis alle Pectose gelöst war und die reine Cellulose sammt Kernen zurückblieb. Die letztern wurden sodann mechanisch entfernt. Die Cellulose, bei 100° C. getrocknet, wog 1,2765 Grm., sonach 2,55 % Cellulose. Pectose und Cellulose von 50 Grm. Beeren wogen nach

7 = 2,1250 Grm.
Cellulose nach 9 = 1,2765 „

10) Sonach Pectose = 0,8485 Grm. = 1,69 % Pectose.

Die Analyse ergiebt für die Früchte der Berberitze folgende Zusammensetzung:

Fruchtzucker	3,57	
freie Säure	6,62	
Pflanzeneiweiss	0,51	
lösliche Pectinkörper	1,37	
Asche	0,96	
Summe des Löslichen		13,035
Kerne	8,04	
Schale und Cellulose	2,56	
Pectose	1,69	
Asche des Gesammt-Unlöslichen	(0,357)	
Summe des Unlöslichen		12,290
Wasser		74,675
		100,000.

Bei der Untersuchung des Saftes der Beeren konnten Weinsäure und Citronensäure nicht nachgewiesen werden und wurde desshalb in der Analyse die Säure als Aepfelsäurehydrat ausgedrückt. Eine Angabe Hermbstädts, wonach der Saft der Beeren der Berberitze freie Essigsäure enthalten soll, fand Lenssen in keinem einzigen Versuche bestätigt. Eine andere, flüchtige, aromatische Säure liess sich dagegen erkennen und erinnerte die deutlich saure Reaction des zuerst übergehenden Destillationsproductes und die mit ammoniakalischer Silberlösung eintretende flockige Fällung und rasche Bräunung dieses Niederschlags am Lichte an das bei der Destillation der Vogelbeeren sich bildende flüchtige Vogelbeeröl. Lenssen lässt es dahin gestellt, ob diese neue Säure identisch mit der Vogelbeersäure ist.

Die Analyse der Beeren der Berberitze zeigt einen hohen Gehalt an freier Säure und einen verhältnissmässig niedern Gehalt an Pectinkörpern. Da die Beeren nur Aepfelsäure enthalten, so bieten sie ein geeignetes Material für die Darstellung dieser Säure dar, sind geeigneter als die Früchte von Sorbus aucuparia, welche meist zur Darstellung der Aepfelsäure empfohlen werden. Die Beeren dieser letztern enthielten nach einer vorgenommenen Bestimmung 1,58 % Aepfelsäurehydrat. Es stimmt hiermit die Angabe Winkler's (Jahrbuch für praktische Pharmacie 1, 13) überein, wonach 22,7 Thle. Vogelbeeren, 1 Thl. äpfelsaures Bleioxyd liefern, also 1,50 % Aepfelsäurehydrat enthielten. (*Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. 3. Jahrgang.*).

R. Bender.

Chlorbenzoyl = C^7H^5OCl, ein neues Reagenz auf Weingeist, nach Berthelot.

Chlorbenzoyl wird in Berührung mit kaltem, oder selbst lauwarmen Wasser nur sehr langsam zersetzt; enthält jedoch das Wasser Weingeist, wenn auch nur 1 Procent, so entsteht sofort Benzoëäther; dieser wird vom überschüssigen Chlorbenzoyl aufgenommen, beim Erwärmen mit wässriger Kalilauge frei gemacht und am Geruch erkannt. (*Ann. Ch. Pharm. April 1872 162, 192.*).

II. Toxikologie.

Versuche über Einwirkung einer Luft, welche schweflige Säure, Arsendämpfe, feinzertheiltes Bleioxyd und feinzertheilten Russ enthielt, auf junge Fichten.

Von Adolph Stöckhardt, Prof. in Tharand.*)

Die Veranlassung zu diesen Untersuchungen ward dem Verf. bereits im Jahre 1849 durch den amtlichen Auftrag gegeben, nähere Untersuchungen über die Art und Grösse der schädlichen Einwirkung, welche der Rauch der Freiberger Hüttenwerke auf die den letztern nahe liegenden Feld-, Wiesen- und Waldstücke ausübe, anzustellen. Nach den betr. Untersuchungen konnte kaum zweifelhaft sein, dass der Grund der acuten Vergiftung der Pflanzen durch den Hüttenrauch der Wirkung der schwefligen Säure, deren Anwesenheit in diesem Rauch auch schon in der Nähe der Röststätten durch den Geruch sich ergab und deren Wirkung durch anderweite Beobachtungen analoger Art bestätigt wird, zuzuschreiben sei. Neben diesem Factum macht Verf. noch darauf aufmerksam, wie die anderweite Benachtheiligung der nahen Umgebung der Hütten durch chronische Vergiftung des Erdbodens in Folge abgelagerter metallischer Bestandtheile aus dem Hüttenrauche oder den aufgeschwemmten Pochrückständen stattfinden und die Ertragsfähigkeit des-

*) Vergl. Christel, über die Einwirkung von Säuredämpfen, insbesondere der Salzsäure, auf die Vegetation. Archiv der Pharmacie. 1871. September. S. 252 ff.

selben verringert, endlich völlig aufgehoben werden könne.

Bestätigt wurde die Annahme von der ätzenden Wirkung der schwefligen Säure bei einer Besichtigung der Nadelholzwaldungen der Umgegend im Jahre 1854, wo nicht allein Bäume von perennirender Lebensdauer in nächster Nähe der Hütten, sondern auch entfernter gelegene Obst- und Waldbäume mehr oder weniger afficirt befunden wurden. Diese schädliche Einwirkung erstreckte sich bis auf etwa 3500 bis 4000 Fuss Entfernung und liess sich auf Grund derselben auch bei den Feldfrüchten und beim Gesundheitszustande des Rindviehs wahrnehmen, ja dieselbe dehnte sich in der Richtung der herrschenden Winde bis zu einer $1/_2$ Meile Entfernung und darüber aus.

Specielle Untersuchungen des Medicinalrath Haubner über die Schädlichkeit des beräucherten Futters haben dargethan, dass bei gewissen Witterungsverhältnissen die sauren Dämpfe sich auf die Pflanzen niederschlagen und erst diese und dann durch dieselben die Thiere vergiften.

Durch chemische Untersuchung von 6 verschiedenen Stellen entnommener, beschädigter Fichten-Zweige und Nadeln, einiger Streu- und Bodenproben, so wie von Schnee in der Nähe der Hütten wurde festgestellt, dass — namentlich auch im Schnee, — Blei, Arsen und Schwefelsäure, und zwar in der Trockensubstanz der festen Objecte $1/_{20000}$ bis $1/_{2000}$ an Blei $1/_{10000}$ bis $1/_{7000}$ an Arsen, $1/_{1600}$ bis $1/_{800}$ an Schwefelsäure enthalten, so wie dass diese Stoffe auf den Fichtenstämmen und Aesten niedergeschlagen waren.

Verf. hat nun im Verein mit dem Oberforst-Rath von Berg directe Versuche zur Ermittelung der Einwirkung der in der Ueberschrift genannten im Hüttenrauche enthaltenen Substanzen auf lebende Fichtenpflanzen derart angestellt, dass er die Dämpfe von schwefliger Säure, von arseniger Säure, so wie den durch Verbrennen von Benzin erzeugten Rauch getrennt auf die in Glasgehäusen eingeschlossenen Pflanzen einwirken liess, dieselben auch mit Bleiweiss bestäubte und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Die schweflige Säure vermag selbst in sehr grossen Verdünnungen, welche bei kürzerer Einwirkungszeit nicht mehr sichtlich schaden, doch dann beizend und schädigend einzuwirken, wenn die Einwirkungszeit bedeutend verlängert wird. Es war dem Verf. zu keiner Zeit möglich, durch den Geruch die Anwesenheit der Säure in der Localluft wahrzu-

nehmen und dennoch war die schädliche Wirkung derselben nicht ausgeblieben; in der That dürfte die Kastenluft zu keiner Zeit mehr als $^1/_{300,000}$ bis höchstens $^1/_{200,000}$ (das wäre 1000 bis 1500fach verdünnter Rauch der Röstöfen) an schwefliger Säure enthalten haben.

Rothbuche und Spitzahorn, in gleicher Weise mit gasförmiger schwefliger Säure behandelt, wurden erst dann afficirt, als die Luft mit $^1/_{10,000}$ schwefliger Säure imprägnirt war; das Gelbwerden und Absterben der Blätter fand bei der Rothbuche nach zweimaligem, beim Spitzahorn nach sechsmaligem Räuchern statt, was für eine geringere Empfindlichkeit der Laubhölzer im Vergleich mit den Nadelhölzern gegen die gasförmige schweflige Säure und sonst auch gegen Hüttenrauch sprechen dürfte.

Nach Freytag's Versuchen zerstört eine Luft, welche mehr als $^1/_{55,000}$ dem Volumen nach (0,0018 Vol. Proc.) an schwefliger Säure enthält, die Chlorophyllmassen der feuchten grünen Blätter von Weizen, Hafer und Erbsen derart, dass man schon nach wenigen Stunden die Zerstörung deutlich wahrnehmen kann. Hiernach halten die landwirthschaftlichen Pflanzen hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit gegen schweflige Säure die Mitte zwischen Nadel- und Laubhölzern.

Zu den Arsenräucherungen wurden Arsenmetalle verwendet und in 86 solcher Räucherungen zusammen reichlich $1^1/_2$ Loth arsenige Säure erzeugt. Obgleich auf den Zweigen der Versuchsfichte ein grosser Theil derselben verdichtet war, erlitt die Pflanze weder im Ansehen noch in der Vegetation irgend eine nachtheilige Veränderung. Es wird hierdurch das schon früher von dem Verf. abgegebene Gutachten, dass die auf den Pflanzen niedergeschlagene arsenige Säure ungleich milder auf deren Organismus wirkt, als wenn der Arsenik durch die Wurzeln oder die verwundete Rinde in die Pflanzen gelangt, bestätigt.

Die Versuche mit Russ und die mit Bleioxyd gaben nur negative Resultate und harmonirten die Ergebnisse der Versuche mit Russ gut mit der alten Erfahrung, dass der Holzruss, wie z. B. derjenge der Köhlereien, den selbst nahen Bäumen keinen Schaden bringe, wie dieselben zugleich gegen die von Physiologen ausgesprochene Annahme sprechen, dass der Steinkohlenruss um deswillen schädlich für die Pflanzen sei, weil er die Spaltöffnungen der Nadeln und Blätter verstopfe und verklebe. Die vorstehenden Versuche weisen vielmehr bezüglich des Hüttenrauchs mit Entschiedenheit darauf

hin, dass dessen beizende, bleichende und schliesslich tödtende Einwirkung auf die Nadeln und Blätter der Pflanzen seinem Gehalte an schwefliger Säure zuzuschreiben sei, und die weitere Schlussfolgerung liegt nun nahe genug, die durch den Steinkohlenrauch veranlassten Schädigungen der gleichen Ursache zuzuschreiben. (*Der chemische Ackersmann. Nr. 1. 1872. S. 24 ff.*).

Hbg.

Vergiftung mit Argentine.

Unter dem Namen Argentine wird von Galanteriewaarenhandlungen ein Versilberungsmittel angeboten, das aus der Apotheke in Beetzendorf, Reg.-Bez. Magdeburg, stammt und in kleinen, etwa $1^1/_2$ Unzen fassenden, rothversiegelten Gläschen zu 1 fl. 30 Xr. verkauft wird. G. Martius beobachtete bei einer Dame, die etwa einen Kaffelöffel voll dieses Mittels zum Versilbern mehrer Metallgegenstände verwendet hatte, die heftigsten, 3 Tage andauernden Vergiftungssymptome. Nach der von A. Buchner vorgenommenen Untersuchung ist diese Argentine eine Auflösung von Cyansilber in concentrirter Cyankaliumlösung, vermischt mit etwas Schlemmkreide, und gehört somit zu den heftigsten Giften. Im vorliegenden Falle hatte das blosse Einathmen der sich entwickelnden Blausäuredämpfe sowohl intensiv örtliche als allgemeine Intoxicationserscheinungen hervorgerufen. (*Aerztl. Intellgbl. 1872, Nr. 11; daraus im N. Jahrb. f. Pharm. März 1872, Seite 172.*).

H. L.

III. Naturgeschichte und Pharmacognosie.

Die miocene Flora Spitzbergens.

O. Heer, der Monograph der Pflanzen der Tertiärzeit giebt in seinem Werke: die miocene Flora und Fauna Spitzbergens, Stockholm 1870, eine Aufzählung aller derjenigen Pflanzen, welche bis jetzt aus der Flora der Tertiärzeit aus Spitzbergen bekannt geworden sind. Die Materialien zu diesem Werke haben die in den Jahren 1858, 1861, 1864 und 1868 von Schweden ausgerüsteten Expeditionen geliefert. Besonders war es die letzte Expedition, die das reichste Material lieferte, indem die Prof. Nordenskiöld und Malmgren nebst dem Stud. Nauckhoff von derselben 1700 Stück Pflanzenabdrücke mitbrachten, von denen 1200 am Cap Staratschin und 500 in Kingsbai gesammelt waren. Die früheren Expeditionen hatten die Pflanzenabdrücke von 17 miocenen Pflanzenarten von Bellsund und Kingsbai und eine aus dem Grünhafen des Eisfiordes bekannt gemacht. Der im Hintergrunde des Eisfiordes liegende Berg, der den Namen „Heersberg" erhalten hat, besitzt ebenfalls eine Pflanzenabdrücke enthaltende Schicht. Die reichste Fundstätte fossiler Pflanzen in Spitzbergen ist jedoch das oben genannte Cap Staratschin, das auf der Südseite des Einganges in das Eisfiord bei 78⁰,5 n. Br. und 14⁰ östl. L. liegt. Dort lebte eine lange Reihe von Jahren ein russischer Rennthierjäger, von dem das Cap den Namen trägt.

Im Ganzen weist Heer gegenwärtig 111 Pflanzenarten nach, welche nach dem bis jetzt bekannten Material zur Tertiärzeit das jetzt mit Gletschern bedeckte Grönland bewohnten. Darunter ist die Gruppe der Coniferen mit

26 Arten vertreten, — dabei die Sumpfcypresse (Taxodium distichum), sowie eine nah verwandte Art von Sequoia sempervirens (S. Nordenskioldi) und eine Libocedrus (L. Sabiniana) als sehr verbreitete Bäume der Niederungen. Die mehr auf höher gelegenem Terrain wachsende Gattung Pinus war in den Waldungen Spitzbergens mit 12 Arten vertreten und zwar gehörten davon 2 Arten zu den 2-nadeligen Föhren, eine zu den 3-nadeligen Täden, 2 zu den 5-nadeligen Weymuthskiefern, 2 zu den Fichten, 2 zu Tsuga und 2 zu den Weisstannen; es fanden sich mithin dort damals Typen gesellschaftlich, die jetzt theils in der alten Welt, theils in der neuen Welt auf der nördlichen Halbkugel vorkommen.

Die Monocotyledonen sind durch 8 Familien und 33 Arten vertreten, darunter eine unserem Sumpfrohr nahe verwandte Pflanze (Phragmites oeningensis), die eine weite Verbreitung hatte; eine mit Potamogeton natans nahe verwandte Pflanze (P. Nordenskioldi).

Von den Dicotyledonen gehört weit aus die grösste Zahl der bis jetzt entdeckten Arten zu den Holzgewächsen. Am häufigsten sind die Pappeln, eine Corylus, 3 Quercus, eine grossblättrige Linde, ein Wallnussbaum. Ein Epheu (Hedera M'Clurii) mag an den Waldbäumen, ähnlich wie unser Epheu emporgeklettert sein.

Unter den Pflanzen Spitzbergens führt Heer 3 Arten auf noch jetzt lebende Arten zurück, nemlich die Rothtanne (Pinus Abies L.), die Bergföhre (P. montana Mill) und die Sumpfcypresse (Taxodium distichum).

Ausserdem führt Heer zahlreiche Arten auf, welche mit jetzt lebenden Arten sehr nahe verwandt sind, wenn sie auch nicht völlig identisch sind, nemlich 22 Arten, die mit Pflanzen Amerikas, 5 Arten die mit Pflanzen Asiens und 19 Arten, die mit Pflanzen Europas ihre Charactere theilen.

Es spiegeln sich mithin nach Heer in der miocenen Spitzbergener Flora unter den noch lebenden Pflanzenarten solche Nordamerikas, Europas und Nord- und Mittelasiens. Tropische Formen fehlen aber ebensowohl, wie die Formen der jetzigen arktischen Flora.

Spitzbergens jetzige Flora ist arm, im Ganzen sind von dort nur 110 Arten Blüthenpflanzen bekannt und darunter nur 3 kleine Holzgewächse (Salix polaris, S. reticulata und Empetrum nigrum). In der Tertiärzeit war jenes Land von mächtigen Waldungen bedeckt und es

lebten dort Pflanzen, die den Formen der jetzigen gemässigten Zone entsprechen, — doch war der Charakter jenes Florengebietes mehr boreal, als das der 8° mehr nach Süden gelegenen Tertiärflora Grönlands, denn der damaligen Flora Spitzbergens fehlten die immergrünen Laubbäume, die sich in jenem Gebiete Grönlands finden. (*Ed. Regel, Gartenflora, Novbr. 1871, S. 348.*). (*Man vergleiche Arch. d. Pharm. 1868, II. R. Bd. 136, S. 302.*).

H. L.

Die Sumbulpflanze.

Die letzte Arbeit des in Moskau verstorbenen Prof. Kaufmann war die über die bucharische Sumbulwurzel, welche derselbe in den neuen Memoiren der Kais. Gesellsch. d. Naturforscher zu Moskau (Tom. XIII, 1871) veröffentlichte und mit einer Abbildung der Pflanze begleitete. Die Perser haben unter dem Namen „Sumbul“ mehre starkriechende Pflanzen in den Handel gebracht, so eine Valerianee, (Nardostachys Jatamansi) und ein Zwiebelgewächs, die gewöhnliche Tuberose (Polyanthus Tuberosa).

Der bucharische Sumbul, der geschätzteste von allen, kam erst 1835 über Nischni-Nowgorod in den Handel und zwar in einzelnen Stücken und Scheiben.

Eine von Sewerzow als Sumbul nach Petersburg aus Turkestan eingesandete Pflanze ward in der Gartenflora als „Hyalolaena Sewerzowi“ beschrieben, erwies sich aber nicht als die ächte Sumbulpflanze.

Im Sommer 1869 gelang es endlich einem Botaniker Moskau's, Herrn Fedschenko, die ächte Sumbulpflanze im Magian-Gebirge in der Nähe von Pentschokend aufzufinden. Von einer Anzahl Wurzeln erhielt der botan. Garten in Moskau 7 noch Leben zeigende. Von diesen entwickelte sich aber nur eine kräftig, alle anderen starben ab.

Die eine Pflanze kam aber im Sommer 1870 im botanischen Garten zu Moskau in Blüthe und erwies sich als eine mit der Gattung „Ferula“ nahe verwandte Umbellifere, welche Kaufmann als neue Gattung nach der bedeutenden Breite der Canäle der Frucht von Ferula abtrennte und

„Euryangium Sumbul“ genannt hat. (Gartenflora Deutschlands, Russlands u. d. Schweiz, Novbr. 1871, S. 324.).

Die falsche Sumbul, die von Sewerzow aus Turkestan mitgebrachte, und als Hyalolaena Sewerzowii beschriebene Pflanze ist einerlei mit Prangos uloptera DeC., welche in Mittelasien sehr verbreitet ist und von Szovitz in den Provinzen Aderbeidschan und Nakitschiwan, von Kotschy in der Gegend von Schiras und am Elbrus, von Aucher-Eloy in Persien und von Griffith in Afghanistan gefunden worden ist; es ist sehr wahrscheinlich, dass auch Prangos pabularia Lindley damit identisch. (a. a. O. S. 347.).

H. L.

Ueber die Nutzhölzer Palästina's

theilt Dr. Oscar Schneider Folgendes mit. Die Verarbeitung und der Vertrieb verarbeiteter einheimischer Materialien bildet seit langer Zeit einen Erwerbszweig vieler Bewohner Palästina's, besonders der Bethlehemiten, die in Bethlehem selbst und auf dem Platze vor der Grabeskirche in Jerusalem den Fremden die Erzeugnisse ihrer Kunst mit unermüdlichen Empfehlungen anbieten. Rohere Arbeiten, besonders in Holz, erhält man in vielen einsamen griechischen Klöstern vorgelegt, so im Felsenkloster Marsába im Kidronthale.

Zu dieser nationalen Industrie ist in neuester Zeit eine neue fremde getreten, die von einem deutschen Tischler angeregt worden ist und in der Hauptsache noch in der Hand gehalten wird. O. Schneider sah in dem engen Laden dieses Tischlers in der Strasse, die vom Johanniterhospize nach dem Jaffathore hinführt, sauber gearbeitete und schön polirte Holzgegenstände kleinen und grossen Formates: Stöcke, Briefbeschwerer, Bucheinbände, Schalen und Kartenkörbchen, Streichhölzchen- und Nadelbüchsen, Lineale und Papiermesser und dazu grössere Arbeiten, besonders prächtige, aus verschiedenen Hölzern zusammengesetzte Tischplatten, Schachbretter u. dergl. Jedem dieser Stücke ist in hebräischer oder lateinischer Schrift der Name eines wichtigen Ortes aufgeschrieben, von dem das Holz stammt oder vielleicht — stammen soll.

Das verarbeitete Holz ist theils Oliven-, theils Eichen-, theils „Balsamholz," ausserdem bisweilen ein schwarzes, dem Ebenholze gleichendes Material, das aber wohl durch Beizung gefärbt ist.

Der Oelbaum (Olea europaea L.) findet sich an vielen Orten Palästina's häufig, in Pflanzungen die steilen Abhänge bedeckend, die nach den schluchtenartigen Thälern des Gebirges Juda abfallen. Die ältesten, welche O. Schneider sah, stehen in dem kleinen Gethsemanegarten; sie sehen mächtigen uralten Weiden völlig gleich und sollen nach dem Urtheile von Botanikern über 1000 Jahre alt sein.

Eichen sind besonders im Norden Palästina's in grosser Menge und in mehren Arten nachgewiesen.

Der Balsamstrauch, Balsamodendron (Amyris) Opobalsamum Kunth = Opobalsamum declaratum L., eine Terebinthacee, ist in alter Zeit am See Genezareth und besonders in der Oase von Jericho angepflanzt gewesen, wie die ältesten Schriften des alten Testamentes, später Josephus und die Schriftsteller der Griechen und Römer berichten. Nach Plinius hat schon Alexander der Grosse sich täglich eine Muschel voll des köstlichen Balsams von Jericho bringen lassen; Pompejus hat den Baum zuerst, wie später auch Vespasian und Titus, im Triumphzuge in Rom aufgeführt. Josephus bezeichnet noch den Balsam als Jericho's köstlichstes Product und ähnlich preist denselben Dioscorides.

Seitdem nun aber die grossen Aquäducte, die früher die Ebene durchzogen, verfallen sind, ist das Gebiet „der Palmenstadt," das dereinst die Gärten der Herodianer enthielt und noch zu Zeiten des Kreuzfahrers Wilhelm von Tyrus ein blühendes Gartenland war, zum grössten Theil der Wüste anheimgefallen und von dem edlen Balsamstrauche ist dort jede Spur verschwunden. Der heutige „Balsam von Jericho" und damit auch das Balsamholz der palästinensischen Arbeiten entstammt dem Zukkum oder Zakkum Murha, Elaeagnus angustifolia L.

Auch an anderen Orten haben sich die im Alterthume berühmten Anpflanzungen des Abuschon Jemen's nicht halten können. Die bei Josephus erwähnte Pflanzung bei Engaddi am Westufer des todten Meeres soll Cleopatra nach Aegypten verlegt haben, wo 2 berühmte Balsamgärten, zu Heliopolis und Cairo, bis in die neue Zeit hinein gepflegt und erhalten wurden, bis endlich auch in Aegypten die letzte

Spur des köstlichen Strauches im Jahre 1615 durch die Nilüberschwemmung verloren ging.

Die kolossalen Massen verkieselter Stämme, die östlich von Cairo in dem „versteinerten Walde" meilenweit die Wüste bedecken, gehörten sämmtlich einer von Unger „Nicolia" genannten Baumgattung an, die sich unmittelbar an den Balsambaum anschliesst. (*Sitzungsberichte der naturwiss. Gesellsch. Isis in Dresden 1871, Heft Januar, Februar, März. S. 11—12.*). *H. L.*

Notiz über eine neue Cinchonaspecies aus der Provinz Ocaña in Neu-Granada.

Von J. Eliot Howard.

Von der Verwaltung des königl. Gartens zu Kew wurde W. Purdie im Jahre 1844 nach Westindien gesandt, um dort Pflanzen zu sammeln. Seine Berichte wurden in den Jahren 1845 und 46 in dem „London Journal of Botany" veröffentlicht, die Fortsetzung, welche Berichte über Neugranada bringen sollte, blieb leider aus, weil Purdie Director eines botanischen Gartens auf den Antillen wurde, was seine volle Thätigkeit in Anspruch nahm. — Die von ihm gesammelten Pflanzen sind gut erhalten und befindet sich darunter ein Exemplar, welches, gleich einigen andern, im Herbarium zu Kew, die China de la tierra fria von Velez in der Provinz Ocaña repräsentirt. J. M. Eliot Howard giebt an, dass sie zur Blüthezeit im October 1844 von Purdie selbst gesammelt und von allen Cinchonaformen verschieden sei. Das Blatt nähert sich in der Gestalt dem der Cinchona ovata Pavon; die zahlreichen Seitennerven zeigen eine grössere Ausgeprägtheit und Schärfe. Die Eigenthümlichkeiten, mit der lederartigen Beschaffenheit des Blattrandes verbunden, geben dem lebenden Blatte ein ganz charakteristisches Aussehen. Auch der Blüthenstand ist auffallend anders, wie bei den benachbarten Formen.

Dr. Berthold Seemann beschreibt diese Cinchona rosulenta Howard (spec. nov.) wie folgt:

C. ramulis obtuse angulatis rachidibusque rufo-villoso-tomentosis demum glabratis; foliis late ovatis v. subrotundo-ovatis acutis, basi in petiolum attenuatis, supra sparse pilosis

demum glabratis nitidis, subtus pilosis escrobiculatis, costa venisque utrinque plus minus villoso-hirtellis, venis utrinque lateri costae 11—14 subparallelis cum costa angulum obtusum formantibus et in nervum marginalem abeuntibus; floribus (pro genere) medioribus axillaribus terminalibusque in paniculas laxas multifloras dispositis; pedunculis, pedicellisque et ovariis rufo-villoso-tomentosis, calyce cupuliformi pallescenti, laciniis ovatis acuminatis; corolla lacinias sextuplo superante, extus sericeo-tomentosa, intus lanatu; capsula....

Nomen vernaculum: Quina de la tierra fria. Habitat in locis altis et frigidis, circa Velez, prov. Ocaña neogranatensis. (W. Purdie).

Aller Wahrscheinlichkeit nach stammt die Rinde, welche zum erstenmale in der Quinologie von Delondre unter der Bezeichnung Quinquina rosé d'Ocaña beschrieben wurde und vor Kurzem sehr häufig im Handel war, von dieser Cinchona.

Die charakteristischen und bestimmtesten Merkmale dieser Rinde sind einmal: die Festigkeit und Biegsamkeit der Bastfasern der Innenrinde und die aussergewöhnliche Mächtigkeit und Festigkeit der Aussen-Rinde; die Oberfläche zeigt manchmal kleine Grübchen, ähnlich wie dieselben bei der „Quinquina rouge dure, die von Cinchona succirubra stammt, vorkommen und welcher sich die China rosulenta auch in Form und Farbe nähert.

Auch Rampon beschreibt in G. Planchon's Werke: „Des Quinquinas," eine Rinde als „quinquina à quinidine," die im Norden von Bogota, zu Velez am Sarcorro in den Provinzen Ocaña und Pamplona gesammelt wird. Die Rinde hat dieselbe Structur wie die von Cinchona lancifolia, aber ihre Oberfläche ist vor der Entfernung der schuppigen Epidermis rosa bis dunkelroth gefärbt. In ihren Stücken ahmt sie das Aussehen der Quinquina rouge nach, unterscheidet sich jedoch durch verschiedenen Gehalt an Alkaloïden (*Zeitschrift des allgem. öster. Apoth.-Vereins 10. März 1872, Nr. 8. S. 181—185, wo auch die neue Cinchonaspecies abgebildet ist*). *C. Schultze.*

Druckfehler-Verbesserung.

Im Aprilhefte dieses Archivs Seite 5, Zeile 7 von unten muss es heissen 80,3 anstatt 803. *H. Ludwig.*

C. Literatur und Kritik.

Erdmann-König, Grundriss der allgemeinen Waarenkunde. Zum Gebrauche für Handels- und Gewerbschulen, sowie zum Selbstunterricht, entworfen von Dr. Otto Linné Erdmann, weil. ord. Prof. d. Chemie a. d. Univ. Leipzig. Siebente, völlig umgearbeitete und stark vermehrte Auflage von Dr. Christian Rudolph König, Oberlehrer für Physik und Chemie an der Realschule I. Ordnung zu Leipzig. Mit 43 Holzschnitten und einer Tafel mit mikroskopischen Abbildungen. Leipzig, 1871, Verlag von Johann Ambrosius Barth. — 472 und XII Seiten in Grossoctav.

Der Erdmans'che Grundriss der Waarenkunde erschien 1833; eine 2. Auflage (Gr. d. allgemeinen W.) 1852; eine 3. 1857 u. s. w. Der Herr Bearbeiter der vorliegenden 7. Auflage fand keine Veranlassung, von dem ursprünglichen Plane abzuweichen, wohl aber hielt er es für angemessen, eine Anzahl neuer Artikel aufzunehmen (Bronzefarben, Alkalimetrie, Ammoniak, Blattgold, Dextrin und Stärkezucker, spinnbare Pflanzenfasern verschiedener Art, Theerfarben, Fleischwaaren, Darmsaiten, Goldschlägerhäutchen, Phosphorit) und sämmtliche ältere Paragraphen einer den neuesten Erfahrungen auf dem Gebiete des Handels und der Industrie entsprechenden Umarbeitung zu unterwerfen, sowie die in der 6. Auflage vorhandenen statistischen Angaben zu vermehren und bis auf die neueste Zeit fortzuführen. Ausser einigen neuen Holzschnitten ist auch eine Tafel mit trefflichen mikroskopischen Abbildungen der Baumwolle, Leinenfaser, Seide, Schafwolle, der Stärkekörner des Weizens, der Kartoffeln, der Arrow-root und des Reises beigefügt.

Die Anordnung des reichen Material geschieht nach den 3 Naturreichen in Waaren I., aus dem Mineralreiche, II., aus dem Pflanzenreiche und III., aus dem Thierreiche. In der Einleitung wird gehandelt von dem Begriff und der Eintheilung der Waarenkunde und von den Kennzeichen der Waaren im Allgemeinen und von der Literatur der Waarenkunde.

Die Waaren aus dem Mineralreiche reihen sich kapitelweise wie folgt aneinander.

1) Schmucksteine (Edelsteine): harte (Diamant, Rubin etc.), halbharte (Bergkrystall, Opal etc.), weiche (Malachit, Bernstein).

Abbild. der gebräuchlichen Schleifformen.

2) Verzierungs- und Baumaterialien; Steingeschirre (Meerschaum, Bildstein, Speckstein, Topfstein, Serpentin, Gyps, Kalk und Marmor, Cemente).

3) Schleif- und Polirmittel, Mühlsteine (Diamantbord, Smirgel, Bimsstein, Polirschiefer, Tripel, Polirroth, Probirstein, Schleif- und Wetzsteine, Feuersteine, Mühlsteinquarz, Mühlsteinlava).

4) Zünd- und Brennstoffe (Schwefel, Phosphor, Erdöl, Petroleum, Asphalt, Steinkohle und Kok, Braunkohle und Torf. Bestimmung der Heizkraft und des Brennwerthes der Brennmaterialien).

5) Schreib-, Zeichen- und Farbematerialien. a) Graphit, Bleistifte, Röthel, Rothstifte Kreide, Zeichenschiefer, Schiefertafeln, Schieferstifte, lithographischer Stein. b) Farben, weisse: Bleiweiss, Zinkweiss, Talk, Barytweiss; gelbe: Ocker, Gelberde, Chromgelb, Mineral-, Neapelgelb, Operment, Uran-, Zink-, Ultramaringelb i. e. ZnO, CrO^3; Cadmiumgelb; rothe: Mennige, Zinnober, Realgar; blaue: Smalte, Ultramarin, Bergblau; grüne: Grünerde, Berggrün, Chromgrün, Schweinfurter Grün, Scheele's-, Gentele's, Casselmanns, Rinmanns Grün, Nürnberger Grün, grüner Zinnober, grünes Ultramarin; braune: Bolus, Umbra, Manganbraun; schwarze: Mineralschwarz, Eisenschwarz. Pastellfarben. Gold- und Silberfarben. Bronzefarben.

6) Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Acidimetrie).

7) Salze des Mineralreichs. a) Schwefelsaure: Glaubersalz, Bittersalz, Alaun, Eisen-, Kupfer-, Adler-, und Zinkvitriol; b) Salpetersaure: Salpeter, Natronsalpeter, Schiesspulver; c) Salzs. Salze (Chlormetalle): Kochsalz, Zinnsalz, Salmiak; d) unterchlorigs. und chlorsaure: Chlorkalk, Chlorimetrie, chlorsaures Kali; e) borsaure: Borax; f) chromsaures Kali; g) kohlensaure: Potasche, kohlens. Kali, Soda, Alkalimetrie, kohlens. Ammoniak; Anhang: Magnesia, Amianth, Walkerde, Glimmer.

8) Irdene und Glaswaaren (Thonpfeifen, Pfeifenköpfe, Schmelztiegel, Fayence, Steingut, Porzellan, Glas).

9) Metallische Berg- und Hüttenproducte (Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer; Messing, Tombak, Bronze, Argentan; Blei, Bleiglanz, Glätte, Zinn, Wismuth, Zink, Galmei, Antimon, Schwefelantimon, Eisen, Stahl, Kobalt, Zaffer, Nickel, Arsenik, Braunstein).

Die Waaren aus dem Pflanzenreiche sind unter folgende Kapitel vertheilt.

1) Nahrungsmittel und Gewürze (Reis, Sago, Stärke, Cacao, Zucker, Kaffee, Thee, Citronen und Orangen, Rosinen und Korinthen, Feigen, Mandeln, Capern, Kastanien, Trüffeln, Johannisbrod, Pistazien; Pfeffer, Gewürznelken, Piment, Cardamom, Vanille, Muskatnuss und Muskatblüthe, Ingwer, Zimmt, Zimmtblüthe, Saffran, Hopfen, Senf, Kümmel, Coriander, Anis, Fenchel, Dill, Calmus, Cichorien).

2) Gährungs- und Destillationsproducte (Wein, Bier, Branntwein, Alkohol, Alkoholometrie, Essig).

3) Materialien zum Verspinnen, Weben, Flechten; Zeuge, Garn, Papier u. s. w. (Baumwolle, Baumwollengarn, Baumwollenzeuge; Flachs, Hanf und ihre Gespinnste und Gewebe, Jute, Sunfaser, Manillahanf, Chinagras, neuseeländ. Flachs; Papier, Pappe, Pressspahn, Strohhüte etc.).

4) Gerbmaterialien, z. Th. als Farbestoffe dienend (Eichenrinde, Galläpfel, Knoppern, Sumach, Dividivi, Bablah, Myrobalana).

5) Farbstoffe: a) schwarze und braune Farben: Russ, Catechu; b) blaue: Indigo, Waid, Lackmus; c) grüne: Saftgrün, Lakao; d) rothe: Krapp, Orseille und Persio, Fernambuk-, Santel-, Campecheholz, Safflor; e) gelbe: Orlean, Quercitron, Gelbholz, Wau, Curcuma, Gummigutt. Lackfarben. Theerfarben (Anilin-, Carbolsäure- und Naphtalinfarben).

6) Hölzer, Wurzeln und andere ganze Pflanzentheile zu verschiedenem Gebrauch (Guajac-, Buchsbaum-, Mahagoni-, Eben-, Rosen-, Cedern-, Weichsel-Schlangenholz; Taguanüsse (vegetabil. Elfenbein); Stuhlrohr, Bambusrohr, Seegras, Kork, Feuerschwamm, Karden, Tabak, Rhabarber, Süssholz, Chinarinde, Cascarillrinde, Angusturarinde, Quassiaholz, Sassafrasholz, Isländisches Moos, Sennesblätter, Sternanis, Coloquinten, Cubeben, Tamarinden, Krähenaugen, Bärlappsamen, Seidelbast, Althäwurzel, Enzian-, Jalappen-, Brechwurzel, Salep, Sassaparill- und Baldrianwurzel. Diese Arzneiwaaren ausführlich zu behandeln, verbot der beschränkte Raum dieses Grundrisses).

7) Pflanzensäfte verschiedener Art:

a) Gummi und zuckerartige Säfte (Gummi, Traganth, Manna, Lakritzensaft);

b) Harze, Balsame, Gummiharze und Federharz (Gummilack, Copal, Mastix, Fichtenharz, Benzoë, Drachenblut, Elemi, Dammar, Guajacharz, Sandarak, Weihrauch, fester Storax, Terpenthin, Copaiva-, Mecca-, Peru- u. Tolubalsam; flüssiger Storax, Theer und Pech, Asa foetida, Euphorbium, Myrrhe u. a.; Opium; Aloë; Cautschuk, Guttapercha.

c) Fette (Olivenöl, Samenöle, trocknende und nicht trocknende, feste vegetabilische Fette); Pflanzenwachs.

d) Aetherische Oele und Campher.

8) Säuren und Salze aus dem Pflanzenreiche (Sauerkleesalz, Weinstein, Bleizucker und Grünspan). —

Die Waaren aus dem Thierreiche sind in folgenden Kapiteln abgehandelt:

1) Nahrungsmittel (Austern, Caviar, Häring, Stockfisch, Fleischwaaren, Fleischextract, Käse, Honig).

2) Arznei- und Parfumeriewaaren (Moschus, Bibergeil, Ambra; Canthariden, Blutegel).

3) Kleidungsstoffe, Federn u. s. w. (Seide und Seidenstoffe, Wolle, Wollengarn und Wollenzeuge, Ziegen-, Kämel-, Kameel-, Ross-, Hasen-, Kaninchen-, Biberhaar, Schweinsborsten; Thierhäute und Felle, Leder, Federn, Badeschwämme).

4) Materialien zu Kunstartikeln u. s. w. (Elfenbein, Knochen, Horn, Fischbein, Schildkrot, Perlen und Perlmutter, Korallen, Hausenblase, Leim, Darmsaiten, Goldschlägerhäutchen, Albumin).

5) Farbewaaren (Cochenille, Lacklack und Lackdye, Sepie, Berlinerblau, blausaures Kali, Beinschwarz).

6) Fettsubstanzen (Talg, Kerzen, Seife, Glycerin, Thran, Walrath, Wachs).

7) Düngemittel (Guano, Phosphorit, Sombrerit).

Wir finden in diesem trefflichen Werke auf engem Raum einen reichen Schatz des Wissens zusammengedrängt und kann ich mir nicht versagen, einige Einzelnheiten herauszunehmen, als Belege für meine Behauptung.

Bernstein. Der Hauptfundort ist die samländische Küste von Pillau bis Gross-Hubniken. Die Bernsteingewinnung an dieser 3 Meilen langen Strecke ist von der Regierung verpachtet. Man gewinnt ihn im Samlande durch Schöpfen am Strande, Stechen auf Boten in der See, Baggern und durch Gräberei in der blauen Erde der Strandberge. Die jährl. Ausbeute beträgt ungefähr 200,000 Pfund, wovon die Hälfte auf das Schöpfen und Stechen (bei günstiger Windrichtung ist der Ertrag einzelner Schöpfstrände oft sehr bedeutend), 30,000 Pfund auf den Gräbereibetrieb in den Strandbergen und 70,000 Pfund auf die Baggerei fallen. Das Baggern wird in neuester Zeit namentl. im Curischen Haff in sehr grossartigem Maasstabe betrieben. Man sortirt die Bernsteinstärke und bringt sie in 6 Classen:

1) Sortiment oder Hauptstücke, 2) Tonnensteine, 3) Knotel, 4) Firnisssteine oder Graus, 5) Sandsteine und 6) Schleick.

Das grösste bekannte Stück von $13^3/_4$ Zoll Länge, $8^1/_2$ Zoll Breite und 3 — 6 Zoll Dicke befindet sich im Berliner Museum; es wiegt über $13^1/_2$ Pfund.

Erdöl. Der Export von Petroleum aus den vereinigten Staaten betrug 1861 1,194682 Gallons; 1869 102,394421 Gallons (1 Gallon = 4,54 Liter; 1 Gallon Petroleum enthält durchschnittl. $6^1/_2$ Pfund). Während des Monats Januar 1870 wurden täglich 10000 Barrels rohes Petroleum = 26000 Zollcentner desselb. zu Tage gefördert, was auf eine jährliche Production von 3,650,000 Barrels oder beinahe 10,000,000 Zollcentner schliessen lässt. (1 Barrel = 145,39 Liter; 1 Barrel Petroleum enthält ungefähr 260 Pfund).

Steinkole. Die ausgedehntesten Steinkohlenlager befinden sich in Nordamerika, so nimmt z. B. das sogenannte Apalachische Kohlenfeld, welches sich vom Erie-See durch Pennsylvanien, Virginien, Kentucky, bis an den Fluss Tennesee hinzieht, eine Oberfläche von 2800 geographischen Quadratmeilen ein.

Schieferstifte. Fast sämmtliche im Handel vorkommenden Schieferstifte kommen aus einem Bruche in der Nähe von Sonneberg, der die ganze Welt mit dergleichen Stiften versieht.

Barytweiss, Permanentweiss (schwefels. Baryt), wird auch als mineralisches Lumpensurrogat in der Papierfabrikation angewendet. (So findet man es auch in dem weissen Filtrirpapier. *H. Ludwig*).

Operment. Die Juden benutzen das Rauschgelb zum Rasiren, wobei sie keine Messer benutzen dürfen, daher auch die Hauptconsumtionsgegenden in Europa das südliche Russland, die Wallachei u. s. w. sind.

Surrogate für Metallbroncen: Glimmerbroncen. Wolframverbindungen: das Wolframoxyd-Natron, prachtvoll-goldgelbe glänzende Krystalle, das entsprechende Kalisalz violette Krystalle mit Kupferglanz, das Lithionsalz stahlblaue Krystalle, das Wolframoxyd dunkelstahlblaues Pulver; das Chromchlorid prachtvoll violette glänzende Blättchen; das goldgelbe schuppigkryst. Jodblei etc.

Salonfeuerwerkskörper enthalten keinen Schwefel, sondern Schellackpulver als Bestandtheil, um beim Abbrennen die Entwickelung der lästigen SO^2 zu vermeiden.

Borsäure. Die jährliche Production ders. in Toskana beträgt über 3 Millionen Kilogramme trockner Säure. Californien liefert auch Borsäure. Der Borax ist ein zweckmässiges Mittel zur Vertilgung der Schaben (Blatta orientalis).

Stassfurter Abraumsalze, Kalihaltige: Sylvin oder Leopoldit = KCl; Carnallit = KCl, 2MgCl + 12HO; Kainit

$KCl + 2(MgO,SO^3 + 6HO)$. Schönit $= KO,SO^3 + MgO,SO^3 + 6HO$; Polyhalit $= KO,SO^3 + MgO,SO^3 + 2(CaO,SO^3 + 2HO)$.

Glas. Ausgezeichnete Spiegel liefert auch die Fabrik in Petersburg, welche hinsichtlich der Grösse ihrer Erzeugnisse unübertroffen ist.

Platin. Die vorzüglichsten Bezugsorte des verarbeiteten Platins sind die Fabriken in Paris (Desmoutis und Quennessen, Gebr. Chapuis, Godart und Labordenave), in London (Johnson, Matthey et Co., sie haben einen massiven Block von Platin, $2^1/_2$ Centner schwer ausgestellt) und Hanau (C. W. Heräus).

Gold. Die gesammte jährl. Goldproduction beträgt 800000 bis 900000 Pfund, im Werthe von 372 bis 418 Millionen Thaler. Hiervon kommen auf Australien ungefähr 112 Mill. Thl., auf Californien 90 Mill., auf Mexiko 35 Mill., auf Russland 32 Mill., auf Südamerika 20 Mill. und auf Oesterreich 13 bis 14 Mill. Thaler.

In Australien wurde 1858 ein Goldklumpen von 184 Pfund 9 Unz. Gewicht gefunden, 55840 Thaler an Werth.

In den Buchbindereien Leipzigs wird jährlich für 45 bis 50000 Thaler Blattgold verarbeitet.

Zinn. In reinem Bancazinn fand man 99,96 Proc. Zinn; die 0,04% fremder Beimengungen waren Eisen, Blei und Kupfer.

Wismuth. Neuerdings kommen solche Wismutherze als namentlich Wismuthmetall von Peru und Australien in den europäischen Handel.

Zink. Oberschlesien producirt jährlich über 750000 Centner Zink; Belgien, namentlich die Umgegend von Lüttich, mindestens 800000 Ctr., die rheinischen Gesellschaften (Umgegend von Aachen), 230000 Ctr., Spanien 50000 Ctr., England 160000 Ctr.

Kadmium. Belgien producirt jährlich gegen 5 Centner, Schlesien ohngefähr 2 Centner dieses Metalls.

Antimon. Das meiste kommt aus Ungarn (4000 bis 5000 Centner jährlich) und den östreichischen Staaten überhaupt, so wie aus England; auch Frankreich und Algier, die deutschen Rheinprovinzen, der Harz, die reussischen Lande (Schleiz) liefern Antimon.

Schwefelantimon findet man zu Kremnitz, Schemnitz, Felsöbanya in Ungarn, in Böhmen, Frankreich, am Harz, bei Coblenz etc.; ferner in grosser Menge in Algier, Ostindien, Borneo, Peru, Persien, Kabul.

Eisen. Production, jährliche:

	Millionen Centn.			Millionen Centn.	
Grossbrittanien	90,0	„	Schweden	4,50	„
Frankreich	24,5	„	Norwegen	0,50	„
Vereinigte Staaten	20,2	„	Australien	2,00	„
Preussen	10,3	„	Spanien	1,20	„
Das übrige Deutschland	4,25	„	Dänemark	0,30	„
Belgien	7,25	„	Schweiz	0,30	„
Oesterreich	6,75	„	Italien	0,75	„
Russland	6,00	„		9,55	„
	169,25	„		169,25	„
Also in Summa beinahe 179 Millionen Centner.				178,80	„

Zucker. Frankreich producirt $4^1/_3$ Mill. Zollcentner Rübenzucker, der Zollverein 4 Mill., Oesterreich 2 Mill., Russland $1^3/_4$ Mill., die übri-

gen europäischen Staaten 1,06 Mill. Die Gesammtproduction an Rübenzucker beträgt gegen 14 Mill. Centner, während aus Zuckerrohr über 40 Mill. Centner Zucker gewonnen werden, wovon Cuba allein 14 Mill. liefert. Rechnet man hierzu noch eine ohngefähre Production von 4 bis 5 Mill. Centner Ahorn- und Palmzucker, so ergiebt sich als jährl. Gesammt-Production von kryst. Zucker eine Menge von nahe 60 Millionen Centner.

Stärkezucker. Im Jahre 1869 betrug im Preussen die Production in 49 Fabriken 86836 Centner Stärkezucker und 194625 Centner Stärkesyrup.

Kaffee. An den 4 europäischen Hauptmärkten betrug die Einfuhr von Kaffee im Jahre 1869 in runden Zahlen: London 71 Tausend Tonnen, Hamburg 66 Tausend, Holland 56 Tausend, Hâvre 44 Tausend Tonnen (1 Tonne = 20 Centner).

Davon kamen in Hamburg 34 Mill. Pfund auf Santos (Brasilien), 45 auf Rio, 15 auf Laguayre und Porto Cabello u. je $5^1/_2$ Millionen Pfund auf Domingo und auf ostindischen Kaffee.

Thee. Der jährl. Verbrauch des Thees in Europa beträgt circa 72 Millionen Pfund. Die Consumtion ist in England am grössten.

Mandeln. In Hamburg betrug die Einfuhr im Jahre 1867 2,8 Mill. Pfund, 1868 1,78 Mill. und 1869 1,79 Mill. Pfund; davon kommen auf Sicilien, Provence und Bari $1^1/_4$ Mill. Pfund, auf Barbarice 340000, Oporto 110000, Lissabon 50000 und auf Malaga und Valence 40000 Pfd.

Saffran. Zu 1 Pfund frischem Saffran sind die Narben von ungefähr 7 bis 8000 Blüthen nothwendig und da diese beim Trocknen etwa $^4/_5$ am Gewicht verlieren, so geben erst 35 bis 40 Tausend Blüthen 1 Pfund trocknen Saffran.

Baumwolle. Die Baumwollerndte von Nordamerika lieferte in Tausenden von Ballen à 450 Pfund;

1862 4800; 1865 3656; 1869 2439.

Ostindien, welches 1858 462000 Ballen exportirte, brachte 1869 schon 1850000 Ballen nach Europa.

Der nordamerikanische Bürgerkrieg hat die Baumwollenproduction sehr beeinträchtigt. Die Grundfläche, die zur Erzielung einer Erndte in d. Ver. St. v. N.-Amerika mit Baumwollenpflanzen angebaut wird, soll nach amerik. Angaben ungefähr der Grundfläche des ganzen europäischen Festlandes gleichkommen.

Gelbe Farbmaterialien. Chinesische Gelbschoten (Wongshy) sind die Früchte von Gardenia florida.

Waifa sind die Blüthen von Sophora japonica:

Das Purree (Kameelharn), gereinigt Jeaune indien, englisch Indian yellow genannt, ist noch ungewissen Ursprungs und besteht aus euxanthinsaurer Magnesia. Beim Copal sind die Worlée'schen Angaben berücksichtigt. Bei Charakteristik der fetten Oele sind die spec. Gewichte (nach Schübler) hervorgehoben.

Seide. Ausser dem Maulbeerspinner (Bombyx mori) giebt es noch folgende erwähnenswerthe Seidenraupenarten:

Die Fayararaupe (Bombyx Cynthia), in Bengalen Arrindy, in Japan Yamamay genannt. Sie lebt auf der Ricinusstaude und spinnt eine sehr dauerhafte Seide, welche aber nicht so schön wie diejenige des Morus-Spinners ist.

Die in der Mongolei und China einheimische Bombyx Pernyi, welche sich von Eichenblättern nährt.

Die Tussahraupe (Bombyx Mylitta) in Bengalen, auch in den rauheren Theilen desselben, vorzüglich von den Blättern der Eichen lebend, liefert einen 6—7 mal stärkeren Faden als der Morusspinner; sie ist bis jetzt noch nicht in der Gefangenschaft aufgezogen worden. Bombyx polyphemus auf Eichen und Pappeln; B. cecropia auf dem wilden Maulbeerbaume und auf Ulmen; sowie B. platensis auf Mimosa platensis sind in Nord-Amerika heimisch. —

Wie colossal der Consum an Seidenstoffen in China sein muss, erhellt daraus, dass die grosse Mehrzahl der männlichen, wie der weiblichen Bevölkerung nicht nur Kleider und Hosen, sondern auch Schuhe, Stiefeln und Mützen von Seide trägt.

Wolle. Die gesammte jährl. Wollenproduction schätzt man auf nahe 1800 Millionen Zollpfund. Davon kommen circa 600 Millionen auf die südliche Hemisphäre, nemlich 150 Mill. auf Australien, 50 Mill. auf Südafrika, 400 Mill. auf Südamerika. Die Vereinigten Staaten von Nordamerika produciren ungefähr 160 Mill. Pfund. In Europa liefern Grossbritannien 200 Mill., Frankreich 160, Deutschland mit Holland und Belgien 200 Mill., Oesterreich 50, Italien 20, Spanien und Portugal 80, die europäische Türkei 50, das europäische Russland 140 Millionen Zollpfund Wolle.

Thierhäute, Felle und Bälge. In Deutschland werden jährlich circa 100000 Füchse, 70000 Steinmarder, 30000 Edelmarder, 5000 Dachse und 5000 Fischottern erlegt, welche ohngefähr den Werth von einer Million Thalern repräsentiren. Die weniger kostbaren, gleichfalls zu Pelzwerk gebrauchten „deutschen Felle," als Hamster-, Katzen-, Kaninchen- und Lammfelle, haben mindestens den gleichen Werth. Zu den kostbarsten amerikan. Pelzwaaren gehört das Fell des schwarzen Fuchses (canis argentatus), der nur einzeln in den Polarländern angetroffen wird; ein Fell kostet 200 bis 300 Thaler.

Hat der schwarze Pelz weisse Haarspitzen, so heisst er Silberfuchs (50 bis 200 Thlr. p. Stück).

Unter den russischen Rauchwaaren steht obenan der Zobel (Mustellina Zibellina (bis 150 Thlr. p. St.). Von geringerem Werth, jedoch von grosser Bedeutung für den Handel sind die amerikanischen Zobel (bis 25 Thlr. p. St.). Als vorzüglich bekannte oder allgemein verbreitete Rauchwaaren sind noch zu erwähnen von feineren Waaren: Nerz oder Nörtz (vom russischen Norka; von Vison americanus oder V. lutreola); Hermelin (Mustela erminea); Cinchilla aus Chile und Peru; Grauwerk oder Veh, die aus Sibirien kommenden Winterpelze des grauen Eichhörnchen; Kreuzfuchs, Blaufuchs und weisser Fuchs, von dem im Winter weisshaarigen Polarfuchs; Biberseehunde (Pelz-sehunde) von den Südseeinseln; Otterfelle, wovon man die gewöhnliche Fischotter (Lutra vulgaris) und die Seeotter (Kamtschatkischer Biber) unterscheidet.

Skunks, das im rohen Zustande stark riechende Fell des Stinkthieres. Von Hauptartikeln seien erwähnt: Biber aus Nordamerika und Russland, Bisamratte, die besten aus Canada; Schuppenfelle (von Waschbären) aus Nordamerika; Virginische Füchse, rothe und blassgelbe.

Minder wichtige Artikel sind: die Felle der schwarzen und braunen Bären, von Affen, Wölfen, Vielfrassen, Tigern, Leoparden, und Löwen; die Seehund-felle (Koffersechund). Auch Bälge von Vögeln kommen im Rauchwaarenhandel vor z. B. Schwanenpelz, der Pelz des Tauchers (Grebes), der Wildente, des Pinguin, die präparirten Bälge des Paradiesvogels, Kolibris u. s. w.

Für die amerikan. Pelzwaaren ist London der Hauptmarkt. Die deutschen Pelzwaaren werden zum grössten Theil auf den Leipziger Messen verkauft; die nordischen und russischen Waaren finden hier nach allen Theilen der Welt ihren Absatz und der Handel von amerik. Waaren nach Russland wird besonders in Leipzig vermittelt. Die jährliche Zufuhr in Leipzig hat einen Werth von 6,131,500 Thaler, hiervon kommen auf amerikan. Rauchwaaren 2,6, auf mitteleuropäische 2,1 und auf russische und asiatische fast 1,4 Millionen Thaler. — Ein sorgfältig gearbeitetes Register schliesst das Werk.

Druckfehler sind mir nur sehr wenige aufgefallen;*) das Werk ist mit grosser Correctheit gesetzt und überhaupt vom Herrn Verleger sehr gut ausgestattet.

Einzelne Unklarheiten kommen vor; so steht S. 10: ein ganzrandiges Blatt kann einen glatten oder einen gezähnten, gekerbten Rand haben. — Bei dem Processe der Schwefelsäurebildung ist des Wasserdampfes nicht Erwähnung gethan. (S. 122).

Die Fabrication der Stärke (S. 236) ist zu kurz abgethan; mangelhaft ist die Bittermandelöl-Bildung behandelt.

Der Satz S. 257 Z. 8 von oben in Betreff des Johannisbrodbaums ist unklar, es sind wohl die Blüthen gemeint.

Bei Catechu (Seite 321) ist das Catechin oder die Catechusäure nicht erwähnt und nur von der Catechugerbsäure die Rede.

Die Angabe auf S. 341, Anmerkung, dass 1 Kilogrm. Fuchsin zu seiner Erzeugung 3000 Kilogrm. Steinkohlen erforderte, reimt sich nicht mit den übrigen Angaben in jener Anmerkung. —

Da Schleiden schon vor langen Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass es Cascarilla und nicht Cortex Cascarillae heissen müsse, weil „Casca“ eine Rinde und „Cascarilla“ eine feine Rinde heisse, so ist die S. 360 gebrauchte Ueberschrift Cascarillrinde ein Pleonasmus und dafür immer Cascarille zu setzen, wie auch der Herr Verfasser in der weiteren Besprechung es thut. —

S. 370. „Beim Kauen färbt der Stocklack den Speichel roth“ (die Lackschildläuse stecken noch eingetrocknet in den Zellen!)

Bei Mastix (S. 372) ist die Kauprobe ebenfalls mitgetheilt; es hätte hier gesagt werden können, dass Mastix „Kauharz“ par excellence sei.

Bei Elemi hätte erwähnt werden können, dass es einen Dillgeruch zeige. Opium und Aloë stehen sehr unpassend unter b) den Harzen, Balsamen, Gummiharzen und Federharzen.

---

*) S. 32, Zeile 14 von unten sollte stehen Glasflüsse statt Gasflüsse.

S. 171, Z. 12 von oben sollte stehen C^2O^3 anstatt C^2H^3.

S. 330, Z. 6 von unten sollte stehen Rhamnus carthartica anst. R. catharticus.

S. 336, Z. 4 von oben sollte stehen Carthamus tinctorius anst. C. tinctoria.

S. 345, Z. 8 von oben sollte stehen Sauerkirschbaum anstatt saurer Kirschbaum.

S. 359, Z. 20 von unten lies Piton-China anstatt Biton-China.

S. 362, Z. 13 von oben lies Solenostemma, anst. Solenostemura.

S. 389, Z. 5 von unten lies Rapa anstatt raba.

S. 390, Z. 2 von unten lies Behen anst. Beten.

Bleizucker und Grünspan haben eine verfängliche Stelle unter den Säuren und Salzen aus dem Pflanzenreiche erhalten. Hier macht es sich so recht bemerklich, wie stiefmütterlich gewöhnlich die Chemie bei der sogenannten practischen Eintheilung behandelt wird. In einem Werke wie dem Erdmann'schen sollten solche Schnitzer nicht stehen bleiben. Auch in eine Waarenkunde gehört eine Abtheilung chemischer Präparate und in dieser kann man Grünspan und Bleizucker trefflich unterbringen. Auch die Arzneimittel sind so zerfetzt untergesteckt, dass man seinen Augen nicht traut: nach Karden und Tabak kommt Rhabarber, Süssholz und Chinarinde etc. etc., dann kommt der §. 236: Einige Früchte und Samen zu arzneilichem Gebrauch. Doch nun zum Schluss. Unsere Leser, wenn sie sich auf den Standpunkt des Kaufmannes und Droguisten stellen, werden dem Buche den rechten Geschmack abgewinnen und es sei ihnen hiermit aufs Beste empfohlen.

Jena, den 28. März. 1872. *H. Ludwig.*

Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich chemischen Untersuchungen von Dr. Fr. Jul. Otto, weil. Medicinalrath und Professor der Chemie in Braunschweig. Vierte Auflage. Nach dem Tode des Verfassers herausgegeben und durch einen Nachtrag vermehrt von Dr. Robert Otto, Medicinalassessor, Professor der Chemie und Pharmacie am Collegio Carolino in Braunschweig. Für Chemiker, Apotheker, Medicinalbeamte und Juristen; Leitfaden in Laboratorien und bei Vorträgen. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg und Sohn. 1870. XII und 132 S. in Gross-Octav.

Diese vortreffliche Anleitung erschien im Jahre 1856 in 1., im Jahre 1857 in unveränderter, aber mit einem Nachtrage versehener 2., und 1867 in 3. Auflage. Die vorliegende 4. Auflage ist von dem Sohne des anfangs Januar 1870 verstorbenen Verfassers herausgegeben und mit den erforderlichen Nachträgen versehen worden. Eine völlige Umarbeitung des Werkes schien ihm unnöthig zu sein, weil die Brauchbarkeit der in der letzten Auflage empfohlenen Methoden durch wiederholtes Arbeiten mit demselben von Neuem erprobt sei. Wir finden desshalb noch die Anordnung des Stoffes: Einleitung, Untersuchung (im Allgemeinen), Untersuchung auf Phosphor und Blausäure; U. auf Alkaloïde; U. auf metallische Gifte; die Dialyse in der gerichtl. Chemie; U. auf Alkohol und Chloroform und Erkennung der Blutflecken. Zu allen speciellen Capiteln sind Nachträge gegeben und ein neues Capitel: Nachweis der phosphorigen Säure hinzugefügt worden. Bei der Besprechung der Alkaloïde sind namentlich „die schönen Arbeiten von Dragendorff" vielfach benutzt worden (So besonders dessen Werk über gerichtl. chem. Ermittelung von Giften, Petersburg 1868). Die Schärfe und Exactität der Otto'schen Untersuchungsmethoden, dessen minutioese Detaillirung der zum Gelingen der Versuche nöthigen Handgriffe, Untersuchungsmengen, Apparate und Gefässe ist jedem mit solchen Arbeiten Vertrauten bekannt; aber Eins stört den unbefangenen Leser bei der öfteren Benutzung des Schriftchens, nem-

lich die allzu zahlreichen und oft den Text überwuchernden Noten und deren zuweilen allzu scharfer Ton in Beziehung auf den weniger gewandten Mitarbeiter oder den lernbegierig herantretenden Schüler.

Meine Herren Collegen werden mit mir darin übereinstimmen, dass manches in diesem Büchlein nun zum 4. Male Aufgewärmte über den oder jenen Apotheker in der nächsten Auflage wegfallen könnte. (z. B. der Apotheker, welcher mit solchen schmierigen Untersuchungen nichts zu thun haben wollte," Seite 5, Zeile 8 von unten; „der Apotheker," der den Ofenrost mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandeln wollte S. 52, Z. 2 von unten; „Ich will nicht verrathen, welche Classe von Practicanten am wenigsten von dem einen Begriff hat, was der Chemiker viel oder wenig nennt und die Angewohnheit sehr rohen, gedankenlosen Arbeitens ins Laboratorium bringt" S. 35, Z. 12 von unten; „Man ritzt das Glas mit einer der zarten Feilen, welche die Gestalt einer Klinge haben, flach und sehr dünn sind, oder ritzt mit einem Diamanten: Dreikantige Feilen sind viel zu roh und grob für den Zweck, S. 53 Z. 5 von unten; „ich habe gesehen, dass pfundschwere Porzellanreibschalen zur Aufnahme der Arsenflecken, genommen waren," S. 72, Z. 1 von unten; „vier Pfund fassende Woulf'sche Flaschen für Marsh'schen Apparat zur Unters. einer halben Messerspitze voll arsenhaltiger Substanz," S. 73, Z. 3 von unten).

Bei der scharfen, feinen Otto'schen Feile wird man unwillkürlich an den Ausspruch Franklin's erinnert, dass ein ordentlicher Arbeiter auch einmal mit einer Feile bohren könne etc. In Göttingen erzählt sich die chemische Welt von einem Chymicus, der auf die Frage, wie er einen Bienenstock auf Arsenik untersuchen wolle, die geflügelte Antwort hatte: „man glüht ihn vor dem Löthrohr auf der Kohle." — Wir wollen vom Lehrer unterrichtet sein, aber er soll uns dabei freundlich entgegen kommen.

Damit soll diese Expectoration beschlossen sein. Einige wenige Bemerkungen über aufgefallene Ungenauigkeiten möge man mir noch gestatten.

Bei Besprechung der Phosphoruntersuchung (S. 6,) hätte erwähnt werden können, dass Flüssigkeiten, in denen substantieller Phosphor vertheilt ist, oder phosphorhaltige Masse, in Berührung mit der Luft Nebel entwickeln, rauchen.

Wenn Cyanquecksilber in Flüssigkeiten vorhanden ist, so kann Weinsäure allein die Blausäure nicht austreiben, es muss dann mit verdünnter Salzsäure destillirt werden.

Zum Nachweis der Blausäure im Destillate füge ich zuerst die Eisenvitriollösung, dann die Natronlauge hinzu und nach Umrühren und Stehenlassen Salzsäure; es wird auf diese Weise das Eisenoxydulhydrat alsbald innigst mit der Blausäure in Berührung gebracht; inniger, als wenn Eisenvitriollösung in die alkalische Blausäuremischung gegossen wird. Ich vermisse die schöne Probe von Henry und Humbert (Bildung von Jodcyan).

Die schöne Probe auf Phosphor und phosphorige Säure mittelst Bildung von Phosphorwasserstoff und Beobachtung eines grünen Flammenkegels beim Brennen desselben ist von L. Dusart, nicht Dussard, wie Otto und leider auch Neubauer (in Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie 1862, S. 129) schreiben. Ich benutze zu dieser Probe den Marsh'schen Apparat („den Otto'schen, wie ihn die Amerikaner nennen," S. 66, Z. 2 von unten), drehe die an der Spitze etwas gebogene Brennröhre nach unten, setze das Platinhütchen auf und tauche so weit in das in einer kleinen dickwandigen Porzellanschale befindliche Quecksilber, dass die

Oeffnung des Röhrchens und Hütchens aus demselben heraussieht. Beim Anzünden des phosphorwasserstoffhaltigen Wasserstoffgases beobachtet man den schönen grünen Flammenkegel.

Im Betreff der Affaire Bocarmé ist zu bemerken, das Stas anfangs keine Ahnung von der Anwesenheit des Nicotins in den ihm zur Analyse übergebenen Contentis hatte und zuerst nach Essigsäure suchte.

Hinsichtlich des Nachweises von Pikrotoxin durch Ausschütteln einer angesäuerten Lösung mit Aether muss ich meinem verstorbenen Assistenten Günkel die Priorität wahren (Archiv d. Pharmacie April 1858, II. R. Bd. 94. S. 14.). Auch habe ich zuerst die Beobachtung gemacht, dass Pikrotoxin bei der Trommer'schen Probe das Cu^2O^2 zu Cu^2O reducirt. („Wer Glück hat, kommt bei den „Jnen“ endlich wohl auf eine werthvolle Reaction; Otto S. 33, Z. 2 von unten).

Das Digitalin schmeckt nicht kratzend, ekelhaft, sondern höchst bitter (est d'une amertume horrible. Kosmann).

Bei Besprechung des Schneider'schen Verfahrens, das Arsen durch Destillation mittelst Kochsalz und Schwefelsäure zu isoliren, ist ganz mit Stillschweigen übergangen worden, dass auch durch Destillation mit Salzsäure allein aus organischen Gemengen das Arsen der AsO^3 als Arsenchlorid im Destillate erhalten werden kann. (J. v Liebig, chem. Centralblatt 1857, Nro. 20 S. 305. H. Ludwig, Archiv d. Pharm. 1859, Bd. 97, S. 23—37).

Das Chloroform zerfällt beim Hindurchleiten nicht in Kohle, Salzsäure und Chlor, sondern in krystallisirbare und sublimirbare Chlorkohlenstoffe, HCl und freies Chlor.

Jena, den 6. April 1872. *H. Ludwig.*

Jahrbuch für Balneologie, Hydrologie und Klimatologie. Herausgegeben von Dr. E. Heinr. Kisch, Docent an der Prager Universität und Brunnenarzt in Marienbad. Jahrgang 1871. I. Band. Wien 1871. Wilh. Braumüller, K. K. Hof- und Universitäts-Buchhändler. VI und 218 Seiten. Gross-Octav.

Aus verschiedenen Gründen hat der Verfasser es für wünschenswerth gehalten, die bislang von ihm herausgegebene „Allgemeine balneologische Zeitung“ in ein Jahrbuch für Balneologie, Hydrologie und Klimatologie umzugestalten, von dem uns der erste Band vorliegt. Der Inhalt wird uns in 8 Abschnitten vorgeführt: 1) Balneologie, 2) Berichte aus Kurorten, 3) Hydrologie, 4) Klimatologie, 5) Kritik und literarische Anzeigen, 6) Feuilleton, 7) Notizen, 8) Bibliographie.

Im ersten Abschnitte begegnen wir einer Abhandlung des Verf. „zur therapeutischen Würdigung der Moorbäder, mit besonderer Rücksicht auf jene von Marienbad.“ Nach einer geschichtlichen Einleitung und nach Aufzählung der bekannteren Moorbäder wird die Entstehung der Mineralmoore und besonders die desjenigen von Marienbad besprochen und hervorgehoben, dass der Moor nur in verwittertem Zustande zu Bädern Verwendung finden dürfe, weil dann die ursprünglich unlöslichen mineralischen Bestandtheile in lösliche und wirksame verwandelt seien.

Bei Erörterung der bei der Verwitterung vor sich gehenden Veränderungen wird ein an der Oberfläche des Moores sich zeigender zarter, weisser Salzanflug als grösstentheils aus wasserfreiem schwefelsauren Eisen-

oxydul bestehend bezeichnet; dass dieser Anflug vollständig wasserfrei sei, erscheint mir zweifelhaft. — Der Eisenvitriol bildet sich aus dem im rohen Moore enthaltenen doppelt Schwefeleisen, und es wird wohl das bei vollständiger Verwitterung entstehende zweite Aequivalent Schwefelsäure durch vorhandene andere Basen gebunden werden, so dass nur organische Säuren im freien Zustande vorhanden sind. Nach oberflächlicher Berechnung scheint diese Annahme für die aufgeführte Analyse Lehmanns zutreffend zu sein. Der genannte Chemiker hat berechnet, dass in einem Marienbader Moorbade von 10 Kubikfuss neuem Mineralmoor (möglichst verwittert) 10 — 12 Pfund Eisenvitriol, 14 Loth Ameisensäure und 17 Loth anderer flüchtiger organischer Säuren enthalten sind. Dr. Kisch ist geneigt, diesen flüchtigen Säuren eine der Hauptwirkungen der Moorbäder zuzuschreiben.

Es werden dann die physiologischen Wirkungen dieser Bäder, die Krankheiten, bei welchen sie indicirt sind und Heilungsresulate besprochen. Am Schlusse giebt eine Tabelle die Analysen verschiedener Mineralmoore.

In demselben Abschnitte bringt ein Aufsatz der Drn. Heymann und Krebs interessante Versuche über die Electricität als wirksames Mittel der Mineralwässer. Die Verfasser sagen, dass Scoutetten auf diesen Gegenstand aufmerksam gemacht habe und dass derselbe diejenigen Wirkungen, welche man früher dem Brunnengeiste zugeschrieben, auf electrische Ströme zurückführe, welche durch Berührung des Badewassers mit dem menschlichen Körper entstehen. Die Verf. beschreiben ihre Beobachtungen bei der Berührung verschiedener Wasserarten (destillirtes Wasser, Flusswasser, Brunnenwasser, Thermalwasser); sie bedienten sich eines Multiplikators von mehren Tausend Umdrehungen und machen auf die erforderlichen Vorsichtsmassregeln aufmerksam. Die Redaction kann Scoutetten nicht die Priorität zugestehen, diese gebühre dem Prof. Baumgartner; in neuester Zeit seien specielle Versuche von Dr. Pröll in Verbindung mit Ruff, Schwarz und Reissacher angestellt worden.

Es würde zu weit führen, alle einzelnen Abhandlungen, wenngleich sie manches Interessante bieten, in dieser Weise zu verfolgen, und wäre nun wohl auf die statistischen Mittheilungen über die Mineralquellen und Badeorte des Nassauischen Taunus während des Jahres 1870 besonders hinzuweisen. Diese bilden mit Berichten aus den böhmischen Kurorten, aus Jschl und aus Wiesbaden den zweiten Abschnitt.

Im dritten Abschnitte sind u. A. von verschiedenen Autoren ihre Beobachtungen über die Kaltwasserbehandlung des Typhus niedergelegt und das Verfahren in Krankenhäusern und in der Privatpraxis beschrieben.

Im vierten Abschnitte hat Dr. Schreiber ausführlich über das von ihm geleitete in Steiermark belegene Sanatorium und die dort erzielten Erfolge berichtet; später schildert derselbe in Reisebriefen die Verhältnisse von Meran und Arco. Ueber die Einflüsse der Temperatur und Feuchtigkeit auf die Gesundheit handelt eine Mittheilung des Dr. v. Liebig zu Reichenhall; der Herausgeber referirt über neuere englische Publikationen, über klimatische Therapie bei Lungenphtisis. Ausserdem finden wir speciellere Angaben über den Luftkurort Engelberg im Canton Unterwalden und Bemerkungen über Alpensommeraufenthalte für Leidende im Jahre 1869.

Die nun folgenden Abschnitte, welche nur kürzere Notizen bringen, können in dieser Anzeige übergangen werden. Als Druckfehler wurde bemerkt S. 150 „Chlorhydrats“ anstatt „Chloralhydrats.“ *R. Kemper.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CC. Bandes drittes Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie und Pharmacie.

Ueber die Zersetzung des Feldspathes unter dem Einfluss von Salzlösungen und einiger anderen Agentien.

Von Dr. Alb. Beyer.

Die nachstehenden von Birner und Ulbricht gemeinschaftlich entworfenen, auf eine längere Reihe von Jahren berechneten Versuche sind in der Absicht angestellt, nach dem Vorgange von Dietrich einen weiteren möglichst eingehenden Beitrag liefern zu wollen zur Kenntniss des Verhaltens der bodenbildenden Mineralien gegen diejenigen Agentien, welche im Boden entweder schon im natürlichen Zustande vorhanden, oder durch Düngung demselben zugeführt, nach unserem Ermessen bei der Verwitterung wirksam sein können. Es wurde dazu der Feldspath gewählt, weil derselbe ohne Zweifel einer der wichtigsten Bestandtheile der bodenbildenden Gesteinsarten ist, und weil derselbe am leichtesten in möglichst reinem Zustande in grösserer Menge zu erlangen ist. Es sollten dabei aber nicht allein die mit Hülfe von Salzlösungen u. s. w. aus der Verbindung ausgeschiedenen Bestandtheile näher ins Auge gefasst werden, sondern auch die qualitative Veränderung des Minerals selbst, durch Eintritt von Bestandtheilen der angewendeten Lösungen, event. Bildung von wasserhaltigen Silicaten, studirt werden. Wird es nun auch kaum möglich sein, aus derartigen Versuchen unmittelbare Folgerungen auf die in dem Boden selbst stattfin-

denden Processe abzuleiten, da hier noch viele andere Factoren in Betracht kommen, so werden dieselben doch immerhin Bausteine für weitere Forschungen bilden. Der Weg vom Einfacheren zum Complicirten dürfte auch hier der am ersten zum Ziele führende sein. Die Versuche beziehen sich auf die Einwirkung folgender Körper:

Wasser für sich, Wasser mit atmosphärischer Luft, Wasser mit Kohlensäure, Kalk, kohlensaurem Kalk, Gyps, salpetersaurem Kalk, schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurem Ammoniak, Magnesia, kohlensaurem Kali, salpetersaurem Natron, Kochsalz und Eisenoxydulhydrat.

Ausserdem wurde noch bei den oben genannten Salzen und alkalischen Erden die Mitwirkung der Kohlensäure geprüft.

Ausführung der Versuche.

Ein Kilogramm geschlemmter Feldspath aus der Porzellanfabrik von Moabit wurde mit je $2^1/_2$ Liter destillirten Wasser in geräumige Glasflaschen gebracht, und diese letzteren 21 Gefässe folgendermassen beschickt:

No. 1, 2 und 3 nur mit Wasser,
„ 4 mit $^1/_{10}$ Aequivalent Aetzkalk,
„ 5 und 6 mit 1 Aeq. kohlensauren Kalk,
„ 7 „ 8 „ $^1/_5$ „ schwefelsauren Kalk,
„ 9 „ 10 „ $^1/_5$ „ salpetersauren Kalk,
„ 11 „ 12 „ $^1/_5$ „ schwefelsauren Ammoniak,
„ 13 „ 14 „ 1 „ Magnesia,
„ 15 „ 16 „ $^1/_5$ „ kohlensauren Kali,
„ 17 „ 18 „ $^1/_5$ „ salpetersauren Natron,
„ 19 „ 20 „ $^1/_5$ „ Chlornatrium,
„ 21 mit $^1/_5$ Aeq. Eisenoxydul,

welches dargestellt war, indem eine Lösung von $^1/_5$ Aeq. schwefelsauren Eisenoxydulammoniak in Wasser kalt mit kohlensaurem Natron gefällt und der Niederschlag durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen wurde. Durch die $2^1/_2$ Liter Wasser wurde der Niederschlag mit dem Feldspath fein vertheilt. Der Versuch sollte den Einfluss des sich langsam

oxydirenden Eisenoxyduls auf die Zersetzung des Feldspathes darthun.

Die Gefässe 1, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15 und 17 wurden mit Korken luftdicht verschlossen, welche sowohl auf ihrer inneren, beim Schütteln mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Seite, als auch nach Aussen mit einer Wachsschicht überzogen waren, um dadurch einen luftdichten Verschluss herzustellen. Bei den übrigen Versuchen waren die Korke mit 2 rechtwinklig gebogenen Glasröhren versehen, von denen die eine bis auf den Boden des Gefässes reichende zur Zuleitung der Kohlensäure, resp. der atmosphärischen Luft diente, die andere unterhalb der inneren Seite des Korkes ausmündende den Wiederaustritt der nicht absorbirten Kohlensäure vermittelte. Bei jedesmaliger Erneuerung der Kohlensäure und der atmosphärischen Luft wurden die Gefässe auf das Sorgfältigste umgeschüttelt, so dass die Flüssigkeiten mit dem Feldspath eine gleichmässige Masse bildeten. Dasselbe geschah selbstverständlich zu gleicher Zeit mit den anderen verschlossenen Gefässen. Ausser der Zeit des Einleitens waren auch die Glasröhren mit kleinen Korkstopfen verschlossen.

Die Versuche selbst sind eingeleitet und bis zum October 1866 fortgesetzt worden von Dr. Ulbricht, zu welcher Zeit dieselben von mir weiter geführt wurden.

Die Zuleitung der Kohlensäure und der atmosphärischen Luft geschah in Zwischenräumen von 14 Tagen bis 4 Wochen, und zwar bei der Kohlensäure in der Weise, dass für jedes Gefäss ein bestimmtes Volumen Salzsäure von bekannter Concentration in das überschüssigen kohlensauren Kalk enthaltende Entwickelungsgefäss gebracht wurde. Vor dem Eintritt in das Versuchsgefäss wurde die Kohlensäure erst durch eine Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen. Die Erneuerung der atmosphärischen Luft wurde durch einen Aspirator vermittelt. Während der ganzen Versuchsdauer sind durch die Gefässe 3, 6, 8, 10, 12, 18 und 20 74 Grm. Kohlensäure geleitet worden. In das Gefäss 14 leitete man schon bei

Beginn des Versuchs 24 Grm. und in das Gefäss 16 13 Grm. Kohlensäure mehr. Durch Gefäss 2 und 21 gingen im Ganzen 148 Liter Luft.

Die Versuche begannen am 11. Juni 1866. Nach einigen Tagen zeigten sich folgende Unterschiede: Bei 1, 2 und 3 hatte sich der Feldspath fest zu Boden gesetzt und war schwer aufzuschütteln, die Flüssigkeiten waren opalisirend. Ein Gleiches gilt für 15, 17 und 19. Die Flüssigkeiten aller übrigen Gefässe waren klar. Bei 13 und 14 hatte eine bedeutende Volumenvermehrung des Bodensatzes, circa um 125 Proc., stattgefunden. Bei Nr. 4 betrug sie ungefähr 100 Proc. Die eben erwähnten Unterschiede blieben während der ganzen Versuchsdauer dieselben.

Anfang November 1868 wurde mit der Analyse der Flüssigkeiten begonnen. Die Gefässe wurden behufs späteren Wiederersatzes des Wassers, resp. der entnommenen Salzlösungen genau gewogen, hierauf so viel wie möglich klar abgegossen, und da wo es nöthig war, die abgegossene Flüssigkeit durch doppelte Filter so lange filtrirt, bis die zur Analyse zu verwendende Lösung vollkommen klar war. In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate auf die ganze Flüssigkeit berechnet*).

---

*) Die Analysen der Flüssigkeiten aus den Versuchen 17, 18, 19, 20 und 21 sind von dem damaligen Assistenten Herrn Dr. Heinrich ausgeführt worden, alle übrigen von dem Berichterstatter.

Es waren in $2^1/_2$ Liter enthalten in Grammen:

Bei Versuch:	Kali.	Natron.	Kalk.	Magnesia.	Eisenoxyd und Thonerde.	Schwefelsäure.	Kieselsäure.
1. Destillirtes Wasser	0,051	0,078	0,058	0,006	—	0,044	0,049
2. Destillirtes Wasser mit Luft	0,037	0,064	0,044	0,005	—	0,044	?
3. Kohlensäure	0,071	0,114	0,076	0,004	0,009	0,046	0,069
4. Aetzkalk	0,209	0,174	0,067	0,003	0,008	0,041	0,061
5. Kohlensaurer Kalk . . .	0,042	0,073	0,112	0,009	—	0,040	0,019
6. Kohlens. Kalk u. Kohlensäure	0,067	0,094	0,273	0,018	—	0,041	0,034
7. Gyps	0,053	0,074	1,906	0,016	—	2,840	0,033
8. Gyps und Kohlensäure . .	0,068	0,097	1,958	0,016	—	2,684	0,062
9. Salpetersaurer Kalk . . .	0,041	0,062	—	0,016	—	0,048	0,036
10. Salpeters. Kalk u. Kohlensäure	?	?	—	0,017	—	0,048	0,045
11. Schwefelsaures Ammoniak .	0,161	0,094	0,122	0,035	—	—	0,066
12. Schwefels. Ammon. u. Kohlens.	0,162	0,107	0,147	0,015	—	—	0,056
13. Magnesia	0,359	0,315	0,013	0,004	—	0,065	0,159
14. Magnesia und Kohlensäure .	0,312	0,255	Spur	7,569	-	0,111	0,048
15. Kohlensaures Kali	—	—	Spur	Spur	—	0,048	0,026
16. Kohlens. Kali u. Kohlensäure	—	—	0,029	0,007	—	0,040	0,029
17. Salpetersaures Natron . .	0,089	—	0,049	0,003	0,005	0,043	0,060
18. Salpeters. Natron u. Kohlens.	0,096	—	0,120	0,008	0,009	0,037	0,032
19. Chlornatrium	0,163	—	0,091	0,008	0,004	0,040	0,032
20. Chlornatrium u. Kohlensäure	0,183	—	0,123	0,006	0,006	0,034	0,057
21. Eisenoxydulhydrat	0,086	0,069	0,040	0,004	0,003	0,052	0,036

Die Analyse des zu den Versuchen verwendeten Feldspaths ergab folgenden Gehalt an Hauptbestandtheilen:

Kali	8,51	Proc.
Natron . . .	3,37	„
Thonerde . .	16,03	„
Kieselsäure . .	65,52	„
Baryt . . .	1,30	„
	94,73	Proc.

Die Nebenbestandtheile Kalk, Magnesia und Schwefelsäure wurden nur bei der Analyse der Flüssigkeiten berücksichtigt.

Ergebnisse der Versuche.

Beim Vergleich der zwei ersten Versuchsnummern ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede. Die Wirkung reinen Wassers mit oder ohne Luftzutritt war eine nahezu gleiche.

In die Augen fallender ist in Versuch 3 schon die Mitwirkung der Kohlensäure in Bezug auf die Löslichmachung des Kalis, Natrons und der Kieselsäure.

In Versuch 4 sind durch Aetzkalk bedeutend mehr Alkalien gelöst. Derselbe hat aber vorzugsweise Kali aus der Silicatverbindung frei gemacht. Während in allen anderen Versuchen, mit Ausnahme des schwefelsauren Ammoniaks, die Menge des gelösten Kalis zum gelösten Natron, in dem Verhältniss von ungefähr 10: 15 steht, ist das Kali in diesem Versuche vorwaltend und das Verhältniss zum Natron wie 10: 8. Der beim Beginn der Versuche in aufgelöster Form (als Kalkwasser) hinzugefügte Kalk ist vollständig unlöslich geworden, denn es findet sich in der analysirten Flüssigkeit nicht mehr vor, als schon in blossem Wasser löslich, vom Gypsgehalt des Feldspaths herrührend, vorhanden war. Jedenfalls hat die Bildung eines Kalkerdesilicats stattgefunden, ohne dass aber eine dem eingetretenen Kalk aequivalente Menge Alkalien aus der Verbindung ausgetreten ist. Magnesia ist weniger, Kieselsäure nur unbeträchtlich mehr gelöst, als bei den vorhergehenden Versuchen.

Sehr wenig hervortretend ist die Wirkung des kohlensauren Kalkes in Versuch 5.

Es findet sich ausser ein wenig Kalk nur noch etwas mehr Magnesia, als in der Lösung mit destillirtem Wasser. Kieselsäure tritt in Folge der Bildung von kieselsaurem Kalk sehr zurück.

Der doppeltkohlensaure Kalk in Versuch 6 hat nicht wesentlich stärker lösend gewirkt, als die Kohlensäure für sich.

Es ist wahrscheinlich, dass im Laufe der drei Jahre grössere Mengen Kalk in Lösung übergegangen waren, die dann in Verbindung mit dem Feldspath getreten sind. Die Analyse des Rückstandes nach Beendigung der Versuche wird darüber entscheiden.

Bei der bekannten lösenden Wirkung des Gypses auf die Alkalien der Ackererde hätte man in den Versuchen 7 und 8 mehr Kali und Natron in Lösung erwarten sollen. Die vorliegenden Zahlen aber ergeben dem destillirten und kohlen-

säurehaltigen Wasser gegenüber durchaus keine Vermehrung der letzteren. Dieses Resultat dürfte wohl zu dem Schlusse berechtigen, dass wahrscheinlich nur derjenige Theil des Kalis und Natrons der Ackererde durch den Einfluss des Gypses in Lösung übergeht, der, bereits durch Verwitterung blossgelegt und durch die Ackererde absorbirt, in einem schon leichter löslichen Zustande vorhanden ist. Auf die Lösung des angewendeten Gypses selbst ist die Kohlensäure ohne befördernden Einfluss gewesen. Es ist in der Lösung zwar etwas mehr Kalk vorhanden, aber weniger Schwefelsäure, als bei Anwendung von Gypswasser ohne Kohlensäure. Berechnet man nach Abzug der schon in destillirtem Wasser vorgefundenen Schwefelsäure die zurückbleibende auf Gyps, so resultirt in Versuch 7 4,76 Grm. schwefelsaurer Kalk und in Versuch 8 4,435 Grm.

Nach Anthon*) lösen sich aber in 10,000 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 18,70 Theile wasserfreier schwefelsaurer Kalk, für unseren Fall berechnet müssen sich also 4,575 Grm. in Versuch 7 gelöst haben. Die wirklichen Zahlen stimmen mit den aus obiger Angabe berechneten, wie man sieht, ziemlich gut überein.

Die Versuche 9 und 10 haben im Vergleich zur Wirkung des Wassers kein bemerkenswerthes Resultat ergeben.

In den Versuchen 11 und 12 existiren unter sich keine allzu bedeutenden Abweichungen, von allen bisher besprochenen Salzen hat aber das schwefelsaure Ammoniak die energischste Zersetzung hervorgebracht. Die Versuche von Dietrich**) haben schon früher für Basalt und auch für Feldspath dasselbe Resultat ergeben. Wie bereits erwähnt, erstreckt sich die Wirkung aber vorzugsweise auf das Kali. Es stand zu vermuthen, dass auch hier wie beim Versuch mit Kalkhydrat Ammoniak in die Verbindung übergegangen sei. Um dies zu constatiren, wurde eine Probe des Feldspaths aus Gefäss 11 auf das Sorgfältigste mit destillirtem Wasser

*) Lersch, Hydrochemie, S. 363.

**) Journal für prakt. Chemie, Bd. 14, S. 12.

gewaschen, bis das Waschwasser keine Spur von Schwefelsäure mehr zeigte. Die breiige Masse gab dann eine sehr starke Reaction auf Ammoniak, welche nach dem Trocknen bei 100° noch ebenso stark auftrat. Die nachträglich noch mit Salzsäure ausgezogene Masse ergab wiederum keine Spur von Schwefelsäure. Die beiden Thatsachen nun, dass kein anhängendes schwefelsaures Ammoniak mehr vorhanden war, und dass das Untersuchungsmaterial bei 100° das Ammoniak nicht verlor, dass letzteres also nicht durch physikalische Absorption festgehalten wurde, berechtigen wohl zu dem Schlusse, dass das Ammoniak in die Verbindung übergegangen sei. Das zu den Versuchen verwendete Feldspathpulver selbst gab bei der Prüfung keine Spur Ammoniak. Nach Beendigung der Versuche dürfte die Analyse des Rückstandes Aufschluss über die Qualität und Quantität des gebildeten Ammonsilicates geben. Dass Silicate, die durch Salzsäure zersetzbar sind, z. B. Chabasit, aus Ammoniaksalzen Ammoniak absorbiren, haben die Versuche von Eichhorn*) gelehrt, nach den von mir erhaltenen Resultaten scheint diese Eigenschaft aber auch anderen Silicaten zuzukommen.

Energischer als alle übrigen Agentien haben in Versuch 13 und 14 die Magnesia und die doppeltkohlensaure Magnesia gewirkt. Die gelösten Alkalimengen übertreffen das destillirte Wasser um das Siebenfache und die gelöste Kieselsäure in Versuch 13 um das Dreifache. Dass in Versuch 14 weniger Kieselsäure gelöst ist, erklärt sich aus der in Lösung vorhandenen doppeltkohlensauren Magnesia. Diese letztere Verbindung hatte sich in Krystallkrusten an den Wänden des Gefässes in reichlicher Menge abgesetzt. Der lockeren Beschaffenheit und dem dadurch erzielten innigen Contact zwischen Magnesia und Feldspath darf wohl ein Theil der zersetzenden Wirkung der Magnesia in Versuch 13 mit zugeschrieben werden, da die Löslichkeit derselben in Wasser an und für sich eine so geringe ist. Bemerkenswerth ist, dass in beiden Versuchen das gelöste Kali nicht in der Weise

*) Jahresbericht von Hoffmann 1859—60, S. 60.

vorwiegt, wie in den anderen Versuchen, wo eine stärkere Zersetzung stattgefunden hatte, z. B. beim Aetzkalk und schwefelsauren Ammoniak. Die Lösung des Natrons ist fast in gleicher Weise beeinflusst worden, wie die des Kalis.

Die Wirkung der doppeltkohlensauren Magnesia ist nur unbedeutend hinter der der Aetzmagnesia zurückgeblieben.

Aus den Versuchen 15 und 16 lässt sich in dieser ersten Versuchsreihe noch nichts Wesentliches ableiten.

Die in Versuch 17 und 18 angewendeten Lösungen von salpetersaurem Natron haben zwar die doppelte Menge Kali mehr gelöst, als blosses Wasser, werden aber von den Kochsalzlösungen in den Versuchen 19 und 20 übertroffen. Es stimmt dies mit den von Dietrich*) gemachten Beobachtungen überein, denn derselbe fand beim Basalt durch Kochsalz auch mehr Kali gelöst, als durch aequivalente Mengen Chilisalpeter. Die Wirkung des ersteren scheint sich aber nicht, wie beim Gyps, nur auf das bereits durch Verwitterung blossgelegte Kali zu erstrecken, sondern auch auf das noch in festerer Verbindung vorhandene.

In seinen zwar in anderer Weise ausgeführten Versuchen über die Zersetzung des Feldspaths durch mechanische Einwirkung fand Daubrée**), dass ein Zusatz von Kochsalz das Alkalischwerden der Flüssigkeiten verhindert, welches bei reinem Wasser reichlich eintrat, und schliesst daraus, dass das Kochsalz die Zersetzung beeinträchtige. Die von mir erhaltenen Zahlen bestätigen diesen Schluss allerdings nicht, und es steht zu vermuthen, dass die Analysen der Flüssigkeiten, welche unterlassen worden zu sein scheinen, doch einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Kali ergeben haben würden, wenn die Art der Zersetzung auch wohl eine andere gewesen sein wird, als mit reinem Wasser.

Der Versuch 21 über die Wirkung des Eisenoxydulhydrats bei Gegenwart von atmosphärischer Luft hat bis jetzt, wie sich aus obigen Zahlen ersehen lässt, noch kein bemerkenswerthes Resultat ergeben.

*) Jahresbericht von Hoffmann 1862—63, S. 14.

**) Ebenda 1867, S. 8.

Fassen wir die Resultate dieser ersten 3 Versuchsjahre nochmals kurz zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1) Kalkwasser vermag aus Feldspath bedeutend grössere Mengen von Kali und Natron frei zu machen, als Wasser für sich allein. Der vorher gelöste Kalk tritt im Laufe der Zeit mit in die Verbindung des Feldspathes ein.
2) Gypslösung, sowohl mit Kohlensäure als auch ohne diese, übt auf unverwitterten Feldspath nicht die bei der Ackererde mehrfach beobachtete lösende Wirkung auf das Kali aus. Es ist desshalb wohl anzunehmen, dass nur das bereits in lockerer Verbindung oder in absorbirtem Zustande in der Ackererde vorhandene Kali durch Gyps in Lösung gebracht wird.
3) Schwefelsaures Ammoniak wirkt für sich ebenso energisch, als unter gleichzeitiger Anwendung von Kohlensäure. Die Wirkung erstreckt sich vorzugsweise auf das Kali, weniger auf das Natron. Der mit schwefelsaurem Ammoniak längere Zeit in Berührung gewesene Feldspath hatte Ammoniak absorbirt. Die Absorption dürfte als auf chemischem Wege vorgegangen zu betrachten sein.
4) In Wasser vertheilte Aetzmagnesia vermag sehr stark zersetzend auf Feldspath zu wirken. Doppeltkohlensaure Magnesia steht ihr darin nur wenig nach. In beiden Versuchen ist die siebenfache Menge Alkalien mehr gelöst, als durch destillirtes Wasser.
5) Von den beiden in Anwendung gebrachten Natronsalzen wirkt Chlornatrium bei gleicher Aequivalenz stärker als salpetersaures Natron. Kohlensäure unterstützte in beiden Fällen die Wirkung nicht wesentlich.
6) Kohlensäure, kohlensaurer Kalk, kohlensaurer Kalk mit Kohlensäure, salpetersaurer Kalk mit und ohne Kohlensäure, sowie auch in Wasser vertheiltes Eisenoxydulhydrat, haben, verglichen mit destillirtem Wasser, in der ersten Versuchsperiode keine wesentliche Wirkung ausgeübt.

Eine Beobachtung über die Oxydation des Quecksilbers.

Von W. Kirchmann in Garding.

Quecksilber wird von übermangansaurer Kalilösung, kalt damit geschüttelt, in Quecksilberoxydul, heiss damit ebenso behandelt, in Quecksilberoxyd verwandelt. —

Das sich bildende Manganoxyd muss natürlich erst mit Salzsäure aus dem sich bildenden Brei ausgezogen werden und man erkennt dann an dem sich bildenden Calomel, resp. der Sublimatlösung die vorgegangene Einwirkung. Nirgends fand ich diese Thatsache aufgezeichnet und glaube die Beobachtung für neu halten zu dürfen.

Ueber Chinamin, ein neues Chinaalkaloid.

Von O. Hesse.*)

Die in Britisch-Indien cultivirte Cinchona succirubra ist jetzt so weit entwickelt, dass davon erhebliche Mengen Rinde gewonnen und exportirt werden können, so dass man gegenwärtig nicht selten die Gelegenheit haben kann, sich von dem wirklichen Werth dieser Rinde, welcher nach Howard nicht gering sein soll, überzeugen zu können. Diese Rinde enthält nun nach meinen Untersuchungen relativ viel Chinidin, etwas Chinin und in wechselnder Menge noch andere Alkaloide, worunter auch eine neue Substanz, welche ich Chinamin nenne.

Das Chinamin krystallisirt in äusserst zarten, langen asbestartigen, weissen Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht in Aether, noch leichter darin bei dessen Siedetemperatur und krystallisirt daraus beim Erkalten, resp. Verdampfen der Lösung. Alkohol und Petroleumäther lösen es leicht, besonders in der Wärme und scheiden es ebenfalls in der bezeichneten Form wieder ab. In verdünntem Weingeist

*) Als Separatabdruck aus den Berichten d. deutsch. Chem. Gesellsch. zu Berlin, v. 8. 4. 72 vom Herrn Verf. erhalten. *H. L.*

löst sich das Chinamin sehr wenig und ist unlöslich in Wasser. Ebenso besitzen Kalilauge und Ammoniak nicht die Fähigkeit, das Alkaloid zu lösen; sie scheiden es daher aus seinen Salzlösungen ab und zwar in der Form zarter Prismen, nachdem vorher milchige Trübung der Lösung eintrat.

Seine alkoholische Lösung reagirt alkalisch, neutralisirt dem entsprechend verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure und bildet damit Salze, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. Von beiden Salzen ist das Chlorhydrat amorph, das andre Salz, das neutrale Sulfat nämlich, schwierig in Krystallen zu erhalten. Die beobachteten Formen sind sechsseitige Blättchen und kurze Prismen.

Das Platinsalz ist ein gelber, amorpher Niederschlag, der sich nur in der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorhydrats bilden kann, indem sich dieses Doppelsalz schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst leicht in Wasser löst. Nicht minder charakteristisch für das Chinamin ist sein Verhalten zu Goldchlorid, denn letzteres erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats einen gelblich weissen, amorphen Niederschlag, der sich alsbald purpurroth färbt und Gold abscheidet, während die darüber stehende Lösung eine purpurrothe, später braunrothe Farbe annimmt. Mit Eisenchlorid konnte keine bemerkenswerthe Reaction erzielt werden.

Das Chinamin zeigt in verdünnter saurer Lösung nicht die geringste Fluorescenz. Obwohl es bezüglich seiner Löslichkeit in Aether zwischen Chinin und Conchinin zu stellen wäre, so giebt es doch nicht die grüne Färbung mit Chlor und Ammoniak, wie die genannten Alkaloide. Zwar tritt auf Zusatz von Chlor eine gelbliche Färbung der Lösung ein, aber beim Uebersättigen mit Ammoniak entsteht ein gelblicher amorpher Niederschlag von verändertem Alkaloid.

Das neue Alkaloid löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, beim Erwärmen dieselbe gelb bis braun färbend. Dagegen löst es sich in concentrirter Salpetersäure mit gelber Farbe, welche später von selbst orangeroth wird, endlich verblasst.

Das Chinamin schmilzt bei 172° C. und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch, jedoch nur dann, wenn das Erhitzen wenige Minuten lang angehalten hat. Dauert es aber etwas länger, so verändert sich das Alkaloid und wird braun und amorph.

Das Chinamin für sich schmeckt kaum bitter, aber in Verbindung mit Säuren ist es ziemlich bitter.

Die bis jetzt dargestellte Menge von Chinamin würde allenfalls hinreichen, um dessen elementare Zusammensetzung ermitteln zu können, ich habe aber geglaubt, damit warten zu sollen, bis ich grössere Mengen von diesem Alkaloid dargestellt haben werde. Da mir die Firma Fr. Jobst in Stuttgart in der Beschaffung des erforderlichen Rohmaterials hilfreich die Hand geboten hat, so hoffe ich, dass diese Untersuchung bald zu Ende geführt werden kann.

Vergleichen wir nun noch das Chinamin mit den andern Alkaloiden, welche bis jetzt in den Chinarinden aufgefunden worden sind, so kommt nur das Paytin in Betracht, indem sich beide Alkaloide zu Goldchlorid sehr ähnlich verhalten, aber die übrigen Eigenschaften des Paytins sind der Art, dass eine Verwechslung beider nicht wohl möglich ist.

Bericht über die Beantwortungen der Preisfrage für die Lehrlinge, für 1870—1871:

„Beschreibung und Prüfung der im Handel vorkommenden Sorten Benzoëharz, nebst genauer quantitativer Bestimmung der darin vorkommenden Benzoësäure und Zimmtsäure.“

Von den eingelieferten sechs Preisbewerbungen wurden 5 Arbeiten mit Preisen belohnt; eine einzige ging leer aus. Das Folgende enthält im Auszuge das Wissenswerthe aus den 5 prämiirten Arbeiten; die des ersten Preises würdig befundene Arbeit ist zuerst und am ausführlichsten wiedergegeben, obgleich sie in der Reihenfolge der eingegangenen Bewerbungen die Ordnungsnummer 6 trägt; ihr folgen der Reihe nach die

mit den Preisen IIa, IIb, IIIa und IIIb bedachten Preisschriften.

I. „Wenn auch der Hindernisse viel, wenn Fehlgriffe uns zwingen, die Aufmerksamkeit zu verdoppeln, den Versuch zu erneuern, kühn greif' ich und muthvoll das Werk an. Immerhin wartet des Jünglings Entwurf die Feile der Meisterhand."

(Verfasser: Julius Hagemeister aus Greifswald, derzeit Lehrling bei dem Apotheker Livonius in Stralsund.)

Erhielt den 1. Preis. (Nro. 6. der eingegangenen Arbeiten; 50 halbbeschriebene Folioseiten mit 7 Proben und 11 Präparaten).

Das Benzoëharz ist nach der allgemeinen Annahme ein Product des zuerst von Dryander als Stammpflanze bezeichneten Benzoëbaumes, Styrax Benzoïn.

Derselbe ist nach Pereira nur in Laos einheimisch, während andere Autoren auch Martaban, Sumatra, Rahong, Chiang-mai und La-kon nennen.

Das aus diesen Ländern stammende Harz soll zwar nach Pereira mit der Benzoë von Laos ziemlich gleiches Ansehen haben, jedoch das Product einer anderen Pflanze sein, da Styrax Benzoïn nördlich vom 20. Grade nördl. Breite nicht mehr vorkomme; Royle bezeichnet als solche Styrax Finlaysonianus, einen in Ostindien vorkommenden Baum. Diese Angabe Pereiras ist jedoch nach dem Verf. durchaus nicht genügend, ohne weiters noch andere Stammpflanzen des Benzoëharzes feststellen zu können, doch bringt er in seinen Arbeiten Thatsachen, die hinreichend massgebend sind, ausser obiger Species wenigstens noch eine andere als benzoëharzliefernd anzunehmen.

Die Benzoë kam erst nach der Entdeckung des Seeweges nach Ostindien nach Europa. Die erste ausführliche Beschreibung lieferte schon im 16. Jahrhunderte Garcias ab Horto: er zählt verschiedene Handelssorten der Benzoë auf und zwar als die beste die weisse Benzoë, die das Product jüngerer Bäume sei, während das der älteren mehr dunkel, zuletzt ganz braun gefärbt erscheine. Nach ihm werden die weissen und die braunen Sorten noch im flüssigen Zustande gemengt

und als mittlere Sorte unter dem Namen „Mandelbenzoë von Händlern aufgekauft. Ausserdem erwähnt er einer Benzoë von Boninas, die durch Vermischen des Harzes mit einem flüssigen Storax (Rasamala-Harz) erhalten werde.

Im 18. Jahrhundert beschrieb Marsden die Benzoë näher und fügte genaueres über ihre Gewinnung hinzu. Nach ihm werden die Bäume erst vom 3. Jahre an angeschnitten, um das ausfliessende Harz zu gewinnen, das im ersten Jahre, weiss sei und die weisse Benzoë liefere, während dasselbe später mehr gefärbt erscheine und eine gelbröthliche, zuletzt dunkelgefärbte unreine schlechtere Benzoë liefere.

Von den jetzt im Handel vorkommenden Sorten sind es die der Siambenzoë, welche mit jenen Harzen übereinstimmen. Ausserdem wird jetzt eine Sumatra- und Penang-Benzoë in den Handel gebracht, an welchen die Unterschiede der besseren Sorte nicht so deutlich hervortreten. Dass der zuerst ausfliessende Harzsaft ebenfalls weiss ist, beweisen die in einer dunkelen Masse eingeschlossenen weissen Stücke. Man kann daher den Unterschied der einzelnen Sorten der Siam- und Sumatra-Benzoë nur durch eine verschiedene Art der Gewinnung des Harzes erklären.

Die in neuerer Zeit von Schomburgk gemachten Angaben über die Gewinnung der Benzoë scheinen sich auf die Sorten von Sumatra zu beziehen. Nach ihm wird überall in die Rinde des Baumes hineingehauen und das Harz, nachdem es ausgeschwitzt und erhärtet ist, gesammelt; dabei gehen die Bäume zu Grunde.

A. Siam-Benzoë.

1) Siam-Benzoë I. Bezogen von H. L. Muhle u. Comp. in Hamburg. Kleine, theilweise abgerundete, oberflächlich braunröthliche, innen weisse, glänzende, spröde Stücke von der Grösse zwischen $^1/_2$ und 1 Zoll. Sie ist von allen Sorten die beste und wird als Thränenbenzoë, Benzoë in lacrymis bezeichnet. Obgleich sie für pharmac. Zwecke keine bessere Diensten leistet als geringere Sorten, so steht

sie doch um das Doppelte im Preise höher, als die übrigen Sorten.

Unreinigkeiten enthält sie nur gegen 3 Procent.

2) Siam-Benzoë II. Von Lampe, Kauffmann u. Comp. in Berlin bezogen und als Benzoë Siam superf.-secunda bezeichnet. Aus einer glänzenden, bräunlichen, weder porösen noch sehr verunreinigten Grundmasse, in welcher zahlreiche grössere und kleinere, glänzende, weisse Stücke eingebettet sind.

Benzoë amygdaloïdes ist es nicht.

(Calcutta-Benzoë, von welcher Berg schreibt, findet sich in keinem Preiscourant der verschiedenen Droguenhandlungen und ist nach L. Meyer u. Comp. in Berlin, an welchen sich der Verf. desshalb wandte, nicht zu beschaffen.

Der Preis dieser Probe (32 Sgr.) übersteigt den der besten Sumatra-Benzoë (25 Sgr.) noch bedeutend. Unreinigkeiten 9,6 Procent.

B. Sumatra-Benzoë.

3) Sumatra-Benzoë I. Diese wie die nächstfolgenden 3 Sorten stammten, wie Siam-Benzoë I. von Muhle u. Comp. in Hamburg. Sie enthält weit mehr und grössere weisse Stücke wie die vorige; diese sind aber nicht wie bei jener glänzend weiss, sondern matt und grau gefärbt.

Die Grundmasse ist nicht wie bei Siambenzoë glänzend braun, sondern mehr graubräunlich, spröde und porös, der Geruch aber weit angenehmer als bei jener.

Unreinigkeiten 7,2 Procent.

4) Sumatra-Benzoë II. Der vorigen ähnlich, nur finden sich nicht so zahlreiche und so grosse weisse Thränen eingesprengt. Im Preise stehen sich beide sehr nahe. Unreinigkeit 14,2 Procent.

5) Sumatra-Benzoë III. Bei ihr treten die weissen Stücke sehr vereinzelt auf; dagegen zeigt die schmutzig graubraune Hauptmasse zahlreiche kleine, dunkelbraune Körnchen, während an der Oberfläche überall kleine Oeffnungen in

Menge sichtbar sind. Verunreinigungen 13,4 Procent. Sie ist weit billiger als die ersteren Sorten.

6) Sumatra-Benzoë IV. Preis nur 9 Sgr. das Pfund; besteht zum 3. Theil aus Holzsplittern und anderen Unreinigkeiten. Sie enthält weisse Stücken fast gar nicht, besitzt dunklere Farbe als die übrigen Sorten und zerfällt schon bei mässigem Druck zu staubigem Pulver.

7) Penang-Benzoë. Bezogen von Lampe, Kauffmann u. Comp. in Berlin und war signirt: Benzoë-Penang superf. mandolirt. Grosse, grauweisse, matte Mandeln, eingebettet in eine hellchocoladefarbene Masse. Während aber bei der Siambenzoë (weniger bei der von Sumatra) die weissen Mandeln als scharf-gerandet und deutlich getrennt von der braunen Hauptmasse erschienen, sind bei der Penang-Benzoë, besonders auf der Oberfläche, die Ränder der Mandeln vollständig verwischt und die innen weissen Mandeln gehen allmählig in die bräunliche Grundmasse über. Die grosse Porosität und die Leichtigkeit dieser Benzoë lassen auf einen damit vorgenommenen Schmelzprocess schliessen. Sie riecht, namentlich erwärmt, unverkennbar nach Storax. Wenn Henkel nur die ganz geringen Sorten von Sumatra mit Benzoë-Penang bezeichnet, so stimmt ihm darin der Verf. nicht bei, da die vorliegende Probe die beste dieser Sorten vorstellt.

Die Benzoë besteht aus 4 Harzen, die man durch verschiedene Lösungsmittel von einander trennen kann; man bezeichnet sie als Alpha-, Beta-, Gamma- und Deltaharz der Benzoë.

Das Alphaharz bildet die weissen Stücken und Mandeln, während das braune Harz ein Gemenge der 3 übrigen ist. Ferner findet sich eine Spur eines ätherischen Oeles, welches der Benzoë ihren angenehmen Geruch verleiht, endlich fertig gebildete Benzoësäure. Ausserdem findet sich in einigen Sorten, namentlich in denen von Sumatra und Penang, neben Benzoësäure auch die im Storax etc. vorkommende Zimmtsäure. Vor noch nicht langer Zeit wurde sie von Kolbe u. Lautemann in der Benzoë aufgefunden,

indem ihnen an der aus einer Sumatra- und einer Siam-Benzoë dargestellten Säure der niedrige Schmelzpunkt und die von der reinen Benzoësäure ganz verschiedene Krystallisation auffiel.

Sie hielten die Säure anfangs für Toluylsäure, erkannten dieselbe jedoch später als ein Gemenge von Zimmtsäure und Benzoësäure.

Man erkennt die Zimmtsäure leicht durch Behandlung mit Oxydationsmitteln, durch welche sie in Bittermandelöl und andere Produkte zerlegt wird, ersteres an seinen Geruche leicht erkennbar. Die gewöhnlichen Reagentien hierzu sind übermangansaures Kali und saures chromsaures Kali mit Schwefelsäure.

Bei Benutzung des letzteren darf man sich nicht durch das Auftreten der grünen Farbe des Chromoxyds in dem Gemische verleiten lassen, auf Zimmtsäure zu schliessen, da auch Benzoësäure und andere organ-Stoffe eine solche Reduction zu Chromoxyd bewirken; nur das Auftreten des Bittermandelölgeruchs ist entscheidend.

Dr. Rieckher gab (im Journ. f. pract. Pharm.) als ein Kennzeichen des Gehaltes einer Benzoësäure an Zimmtsäure den niedrigen Schmelzpunkt dieses Säuregemisches im Wasser an, während reine Benzoësäure bei 121° C. und Zimmtsäure bei 129° C. schmilzt.

Erhitzt man ein solches Säuregemisch mit weniger Wasser, als es zu seiner Auflösung bedarf, so beginnt dasselbe, ehe noch das Wasser siedet, zu schmelzen; es bilden sich 2 klare Schichten, von denen die untere bräunlich gefärbt ist und ölartig erscheint. Da reine Benzoësäure, in gleicher Weise mit Wasser behandelt, ebenfalls diese beiden Schichten bildet, so ist Rickher's Verfahren unzuverlässig. Aschoff hält diese letztere Schicht für eine Auflösung von Wasser in Benzoësäure, während die darüber stehende, wässrige Schicht eine gesättigte Auflösung von Benzoësäure in Wasser ist. Die reine Zimmtsäure bildet, abweichend von der Benzoësäure, eine solche Schicht nicht.

Sämmtliche Benzoëproben wurden nun auf Zimmtsäure geprüft und alle aus Sumatra- und Penang-Harz abgeschiedenen Säuren zimmtsäurehaltig gefunden, was mit Garcke's Angaben (Berg's Pharmacognosie, 4. Aufl.) übereinstimmt. Aber auch in einigen Siambenzoësorten hat man Zimmtsäure gefunden (Flückiger's Pharmacognosie; Archiv d. Pharm. Bd. 160 S. 86), so dass eine Eintheilung der Benzoëharze nach ihrem Benzoësäure- und Zimmtsäuregehalt nicht gerechtfertigt ist.

Verfasser fand in der Penangbenzoë eine gewisse Menge von Styracin und ätherischem Storaxöl und hält desshalb die Angabe des alten Garcias ab Horto für gerechtfertigt, dass manche Benzoë Rasamalaharz (Storax von Altingia excelsa) beigemengt enthalte. Das Styracin setzte sich aus den heissbereiteten, schwach weingeistigen Auflösungen der Penangbenzoë als schleimartige Masse ab und begab sich beim Kochen der gepulverten Benzoë mit kohlensaurem Natron als ölige Schicht an die Oberfläche. Beim Destilliren dieser Benzoë mit Wasser und kohlens. Natron wurde ein starkriechendes, milchiges Destillat erhalten, welches dem Styrol ähnlich roch.

Verf. schied durch kohlens. Natron, Aether, Alkohol u. s. w. die verschiedenen Harze der Benzoë. Das Alphaharz ist unlöslich in Ammoniak, wässrigem NaO,CO^2, in Petroleum, löslich in Aether, in Alkohol und in Kalilauge. Die alkohol. Lösung wird von essigs. Bleioxyd gefällt, nicht von essigs. Kupferoxyd. Die kalische Lösung wird durch Salmiak weiss getrübt, durch Kupfervitriol grün pulvrig gefällt, unlösl. in Aether. Eisenchlorid giebt einen dunkelbraunen, pulvrigen Niederschlag.

Das Betaharz ist unlöslich in Aether und äth. Oelen, Ammoniak und NaO,CO^2, lösl. in Kalilauge und in Weingeist. Letztere Lösung wird durch Bleizucker gefällt. Die kalische Lösung wird durch Ueberschuss von KO,HO gefällt, ebenso giebt H^4NCl darin einen weissen Niederschlag. Das Harz hat bräunliche Farbe.

Das Gammaharz ist unlösl. in Petroleum, schwerlösl. in Aether, leichtlösl. in Alkohol, Ammoniak und NaO,CO^2. Die weingeistige Lösung wird durch Bleizucker gefällt, dieser Niederschlag ist unlösl. in Alkohol und Aether.

Die kalische Lösung wird durch überschüss. KO,HO gefällt, ebenso durch H^4NCl; durch essigs. Kupferoxyd entsteht ein grüner, in der Hitze nicht zusammenballender Niederschlag. Das Harz hat braune Farbe.

Erhitzt man eine Siambenzoë in einem Porzellanschälchen, so schmilzt sie sehr leicht zu einer schwarzbraunen, dünnflüssigen, nicht schäumenden Masse, aus welcher rasch weissgraue Dämpfe in reichlicher Menge aufsteigen. Eine Sumatra- oder Penang-Benzoë hingegen giebt dabei eine zähe, starkschäumende Flüssigkeit, die in weit geringerm Grade weissgraue Dämpfe entwickelt, als die vorige.

Ein wesentlicher Unterschied und eine verschiedene Abstammung der beiden Hauptsorten lässt sich sonach nicht bezweifeln.

Verfasser giebt nun historische Notizen über die Benzoësäure und ihre Darstellung, ferner die Abbildung eines von ihm benutzten Sublimirapparates (eisener Grapen mit aufgesetztem kegelförmigen Pappehut und eingehängter Pappscheibe), ist aber im Ganzen mit den Resultaten seiner Sublimationen nicht zufrieden und gedenkt mit einem verbesserten Apparate die Versuche fortzusetzen.

Aus Siam-Benzoë I erhielt er 12,4 Proc. sublimirte Benzoësaure.

Aus Sumatra-Benzoë nur 5,2 Proc. (aber völlig weisse) Säure, aus Sumatra III hingegen 8,8 Proc.

Zur Sublimation eignet sich Siam-Benzoë entschieden am besten, weil sie mehr gleichförmig schmilzt, auch die Säure leichter abgiebt, als Sumatra-Benzoë. Eine grössere und sicherere Ausbeute erzielt man bei der Darstellung auf nassem Wege.

Bei der quantitativen Bestimmung der in der Benzoë enthaltenen Säuren wurde die Stolze'sche Methode benutzt.

I. 50 Gramme zerkleinerte Benzoë wurden mit 150 Grammen Weingeist von 0,894 spec. Gew. 2 Tage bei gelinder Wärme digerirt, in welcher Zeit sich das Harz und die Säure gelöst hatten. Man filtrirte und versetzte das Filtrat in einem Becherglase mit einer Lösung von kohlens. Natron bis zur Neutralisation. Nach dem Verbrauche dieser Lösung des kohlens. Alkalis, welche aus 1 Th. NaO,CO^2, 8 Th. Wasser und 3 Th. Weingeist bestand, die also ein Lösungsverhältniss von 1: 12 hatte, wurde der Gehalt der Harzlösung an Säure bestimmt. Dies konnte jedoch nur zunächst bei den Siam-Sorten geschehen, während man bei den übrigen erst das Verhältniss der Benzoësäure zur Zimmtsäure bestimmen musste.

Es wurde desshalb zur Darstellung der Säuren geschritten.

Bei der Absättigung mit NaO,CO^2 hatte sich durch den Zusatz des Wassers bereits ein Theil des Harzes ausgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit wurde in einem Kolben im Dampfbade so lange erhitzt, bis der Weingeist sich völlig verflüchtigt hatte, wobei auch das übrige Harz sich ausschied. Nach dem Erkalten wurde die Lösung des benzoës. (resp. zimmts.) Natrons abfiltrirt und in einer Porzellanschale so lange mit verdünnter HCl versetzt, als noch ein weisser Niederschlag entstand. Die Schale wurde 2 Tage an einen kalten Ort gestellt, darauf die auskrystallisirte Säure auf Leinwand gesammelt und ausgepresst. Die Säure, welche bei fast allen Sorten schon ziemlich weiss erschien, wurde in einem Kolben in einer hinreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, dieser Lösung Thierkohle hinzugesetzt, welche zuvor mit HCl behandelt und mit Wasser gut ausgewaschen worden war, die Lösung in ein Becherglas filtrirt, das man dann in die Kälte stellte. Nach längerem Stehen wurde die ausgeschiedene Säure auf einem Filter gesammelt und zwischen Filtrir-Papier getrocknet.

Sättigt man nun eine Lösung von 56,5 Grammen reinen kohlensauren Kalis (KO,CO^2, dessen Aequivalent = 69), mit r e i n e r Benzoësäure ($HO,C^{14}H^5O^3$, deren Aeq. = 122), so sind, nach den Aequivalenten berechnet, hierzu 100 Gramme Benzoësäure erforderlich.

Sättigt man dagegen dieselbe Menge kohlens. Kalis mit reiner Zimmtsäure ($HO,C^{18}H^7O^3$, deren Aeq. = 148) so verbraucht man von letzterer 121,31 Gramme. Verbraucht man also zur Sättigung mehr als 100 Gramme einer fraglichen Säure, so zeugt dies von einem Gehalte an Zimmtsäure. Beträgt der Ueberschuss 21,31, so hat man reine Zimmtsäure vor sich. Jeder über Hundert liegende Gewichtstheil entspricht aber einem Gehalte an Zimmtsäure von 4,6926 nach der Gleichung:

$$21{,}31 : 100 = 1 : x = 100/21{,}31 = 4{,}6926.$$

Man bereitete sich zunächst eine Lösung kohlens. Kalis von dem spec. Gew. 1,32 bei 14^0 R., welche einem Gehalte von 33,33 Proc. reinen kohlens. Alkalis entspricht. Diese Lösung wurde mit 9 Th. Wasser verdünnt, so dass 100 Gramme der Mischung 3,333 Gramme KO,CO^2 enthielten. Von dieser Lösung trug man 16,95 Gramme, welche 1 Gramm Benzoësäure sättigen mussten, in ein Becherglas ein, setzte etwa eine gleiche Menge Weingeist hinzu und trug die fragliche Säure in anfangs grösseren, später sehr geringen Mengen bis zur Neutralisation ein. Als diese Lösung mit reiner Benzoësäure geprüft worden war, wurde zur Prüfung der übrigen zimmtsäurehaltigen Säuren geschritten. Es wurden zur Sättigung verbraucht:

1,190 Gramme Säure aus Sumatrabenzoë I;
1,195 „ „ „ „ II;
1,110 „ „ „ „ III;
1,045 „ „ „ „ IV; und
1,210 „ „ „ Penang-Benzoë.

Multiplicirt man nun die Decimalen 0,190 — 0,195 — 0,110 — 0,045 und 0,210 mit 4,6926, so erhält man die Grammentheile von Zimmtsäure, welche in einem Gramm des Säuregemisches enthalten sind und findet für Sumatrabenzoë I 0,891, für II 0,915, für III 0,516, für IV 0,211 und für Penang-Benzoë 1,0 Zimmtsäure. Letztere war also reine Zimmtsäure, wie auch die Prüfung mit kleinen Mengen kochenden Wassers bestätigte, wobei sie keine Oelschicht bildete.

Bei Absättigung von kohlens. Natron entsprechen nun:

0,891	Grm. Zimmtsäure	0,734	Grm.	Benzoësäure,	
0,915	„ „	0,754	„	„	
0,516	„ „	0,425	„	„	und
0,211	„ „	0,173	„	„	

Es muss sonach die für jedes Harz gefundene Säuremenge, die man zunächst als reine Benzoësäure angenommen, in folgendem Verhältnisse getheilt werden:

Sumatra-Benzoë	I.	0,109 : 0,734;
„ „	II.	0,085 : 0,754;
„ „	III.	0,484 : 0,425;
„ „	IV.	0,789 : 0,173.

Zur Absättigung von 50 Grm. Sumatra-Benzoë I verbrauchte man 124 Grm. der Lösung kohlens. Natrons, die im Verhältniss von 1 : 12 10,33 Grm. krystallisirtes Salz enthielt. Dieses entsprach einem Gehalte an reinem NaO, CO^2 von 33,33 Procent; also 10,33 Grm. enthielten 3,43 Grm. NaO, CO^2.

100 Grm. Benzoësäure erfordern 43,4 Grm. kohlens. Natron, mithin entsprechen 3,43 Grm. NaO, CO^2 7,9 Grm. Benzoësäure, denn $43,4 : 100 = 3,43 : x$; $x = 7,9$.

Diese 7,90 Benzoësäure, getheilt in dem Verhältnisse von 0,109 : 0,734, ergiebt 1,0213 : 6,8775; also 6,8775 Benzoësäure entsprechend 8,3431 Zimmtsäure.

Sumatra-Benzoë I enthält demnach 16,6862 Proc. Zimmtsäure und 2,0426 Proc. Benzoësäure.

II. 50 Grm. Sumatra-Benzoë II erforderten 98 Grm. der kohlens. Alkalilösung, welche 2,722 Grm. reines NaO, CO^2 enthielt. $43,4 : 100 = 2,722 : x$; $x = 6,271$. Letztere Zahl, getheilt in dem Verhältniss 0,085 : 0,754, ergiebt 0,6349 : 5,6323 (Benzoësäure) = 6,8327 Zimmtsäure. Diese Benzoë enthält sonach 13,6654 Proc. Zimmtsäure und 1,2698 Proc. Benzoësäure.

III. 50 Grm. Sumatra-Benzoësäure III erforderten 118 Grm. der kohlens. Alkalilösung, worin 3,277 reines NaO, CO^2; $43,4 : 100 = 3,277 : x$; $x = 7,550$ Benzoësäure.

7,550, getheilt in dem Verhältniss 0,484 : 0,425, ergiebt 4,0196 : 3,5296 (Benzoësäure) = 4,2818 Zimmtsäure. Diese Benzoë enthält also 8,5636 Proc. Zimmtsäure und 8,0392 Proc. Benzoësäure.

IV. 50 Grm. Sumatra-Benzoë IV erforderten 83 Grm. der kohlens. Alkalilösung, worin 2,3055 Grm. reines NaO, CO^2; 43,4 : 100 = 2,3055 : x; x = 5,3122 Grm. Benzoësäure. Getheilt im Verhältniss 0,789 : 0,173 ergiebt 4,3568 : 0,9553. 0,9553 Benzoësäure = 1,1588 Zimmtsäure. Diese Benzoë enthält sonach 2,3176 Proc. Zimmtsäure und 8,7136 Proc. Benzoësäure.

V. Penang-Benzoë erforderte 86 Grm. der kohlens. Alkalilösung, worin 2,388 Grm. reines NaO, CO^2.

100 Grm. Zimmtsäure erfordern nach der Gleichung 148 : 53 = 100 : x; x = 35,8 Grm. NaO, CO^2 zur Sättigung; 2,388 Grm. NaO, CO^2 entsprechen sonach 6,6703 Grm. Zimmtsäure.

$$35{,}8 : 100 = 2{,}388 : x; \ x = 6{,}6703.$$

Diese Benzoë enthält also 13,3406 Proc. Zimmtsäure.

VI. Siambenzoë I erforderte 121 Grm. der kohlens. Alkalilösung, worin 3,3611 Grm. NaO, CO^2.

43,4 : 100 = 3,3611 : x; x = 7,7444; mithin 15,4888 Proc. Benzoësäure in dieser Benzoë.

VII. Siambenzoë II erforderte 96 Grm. der kohlens. Alkalilösung, worin 2,666 Grm. NaO, CO^2.

43,4 : 100 = 2,666 : x; x = 6,1428; also 12,2856 Proc. Benzoësäure in dieser Benzoë.

Es wurde noch versucht, die beiden Säuren als Kalksalze zu scheiden. Aus 25 Grm. gebrannten Kalk wurde eine Kalkmilch bereitet, zu welcher 100 Grm. feingepulverte Benzoë gemischt wurden. Das Ganze erwärmte man zwei Tage lang in einem kupfernen Kessel über Dampf unter öfterem Ersatz des verdampften Wassers. Sodann wurden 1000 Grm. Wasser hinzugesetzt, und unter beständigem Umrühren über freiem Feuer gekocht, bis etwa 300 Grm. Wasser verdampft waren.

Jetzt wurde durch über ein Tenakel gespannte Leinwand colirt. Der Rückstand wurde noch 2 mal mit je 750 Grm. Wasser gekocht und colirt. Die Menge Wassers wurde wegen der Schwerlöslichkeit des zimmtsauren Kalks absichtlich grösser genommen, als die Vorschrift verlangt. Die vereinigten Laugen wurden auf 500 Grm. eingedampft und in den Keller gestellt zur Abscheidung des zimmtsauren Kalks, während der benzoës. Kalk noch gelöst bleiben musste. Eine Probe der klaren Lauge wurde mit HCl versetzt und die abgeschiedene Säure mit KO, Mn^2O^7 geprüft, wobei noch deutlich Bittermandelölgeruch auftrat. Selbst auf 200 Grm. eingedampft, schienen sämmtliche Laugen noch zimmtsauren Kalk zu enthalten. Der Inhalt der Schale wurde nun auf ein Filter gebracht, und das Filtrat mit HCl in derselben Weise behandelt, wie bei der oben beschriebenen Methode von Stolze.

Der Rückstand auf dem Filter wurde mit 200 Grm. Wasser gekocht, filtrirt und noch heiss HCl bis zum schwach sauren Geschmack zugefügt. Die hierbei abgeschiedene Säure stellte Zimmtsäure vor, die vorhergewonnene hingegen Benzoësäure. Reine Zimmtsäure schien man nur aus Sumatrabenzoë I und II erhalten zu haben, während die anderen Säuren nicht als rein gelten konnten.

Man erhielt aus:

		Benzoësäure.	Zimmtsäure.
Sumatra-Benzoë	I.	2,1	5,7 Proc.
„ „	II.	2,8	3,3 „
„ „	III.	4,1	? „
„ „	IV.	2,8	3,5 „

Diese Resultate waren auch nicht einmal annähernde. Von den beiden beschriebenen Methoden scheint dem Verfasser die von Stolze entschieden die einfachste und bequemste zu sein. Der Weingeist, den man bei grösseren Mengen abdestillirt, wird zum grössten Theile wiedergewonnen, diese Destillation ist in kürzerer Zeit beendigt, als die wiederholten Auskochungen des Kalkgemenges, welche

noch des fortwährenden Umrührens bedürfen, so wie des Eindampfens der Laugen. Vermeidet man bei Stolze's Methode sorgfältig einen Ueberschuss von Alkali, so erhält man bei der Fällung schon eine fast weisse Säure, die nur des einmaligen Auflösens in heissem Wasser bedarf, um vollständig weiss erhalten zu werden, während bei der anderen (Scheele'schen) Methode die erste Säure stets noch etwas gefärbt erscheint.

Nachstehende Tabelle stellt den Säuregehalt der verschiedenen Benzoësorten übersichtlich dar. Es enthält in Procenten:

	Benzoësäure.	Zimmtsäure.
Benzoë Siam I.	15,489	—
„ „ II.	12,286	—
„ Sumatra I.	2,043	16,686
„ „ II.	1,270	13,665
„ „ III.	8,039	8,564
„ „ IV.	8,714	2,318
„ Penang	—	13,341

Vom Verf. benutzte Quellen: Archiv der Pharmacie. — Jahrbuch f. Pharmacie (Prof. Dr. Henkel: über Benzoë des jetzigen Handels.)

Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 1—108. Pharmacognosie von Berg und von Flückiger. Strecker, organ. Chemie 1856.

Stralsund, den 27. Juli 1871.

II. „Post tenebras lux!"

(Verfasser: Julius Marius Gaberil aus Savagnier, Canton Neuchatel, Lehrling bei Apotheker Brill in Rödelheim.)

Erhielt den 2. Preis a. (Nr. 1 der eingegangenen Arbeiten; 15 vollbeschriebene Quartseiten; mit 4 Proben und 20 Präparaten.)

100 Gew.-Th. Benzoëharz enthalten nach Gaberil:

	Siam in lacrymis.	Siam amygd.	Penang.	Sumatra.
Benzoësäure	12,14	15,57	4,60	1,64 %.
Zimmtsäure	—	—	11,34	14,18 „
Alphaharz	87,36	57,50	48,00	9,50 „
Betaharz	—	23,60	27,00	45,00 „
Gammaharz	—	1,50	3,30	12,50 „
Beimengungen	0,50	1,80	5,50	17,00 „
	100,00	100,07	99,74	99,82.

Verf. gruppirt die im Handel vorkommenden Benzoësorten:

A. Benzoësäure enthaltende Benzoë.

1) Benzoë Siam, a) in lacrymis („in granis“ der Droguisten) b) amygdaloïdes.

B) Zimmtsäure enthaltende Benzoë.

2) Benzoë de Penang. Berg, in seiner pharmaceut. Waarenkunde und die Preuss. Pharmacopoë ed. VII geben die Penangbenzoë als synonym mit der Sumatrabenzoë an. Dies ist nach dem Verfasser gar nicht der Fall, beide Namen eignen sich vielmehr zu zwei verschiedenen Sorten.

3) Benzoë de Sumatra (Benzoë communis s. in massis s. in sortis. — Benzoë mandulat. extrafein und fein der Droguisten.)

Berg scheint die Sumatrabenzoë, wenn auch unter anderer Benennung beschrieben zu haben, nemlich da, wo er von einer „Calcutta-Benzoë“ spricht, die er zu den benzoësäurehaltigen rechnet.

Eine Calcuttabenzoë hat es aber im Handel nie gegeben. Verf. erkundigte sich über diese Sache bei den Herren Lampe, Kaufmann u. Comp. in Berlin und erhielt von diesen brieflich die Bestätigung seiner Ansicht: „Berg hat die Herkunft der Benzoë nicht richtig bestimmt. Aus Calcutta ist wohl kaum je Benzoë exportirt worden, da Singapore

der Haupthafen ist, aus welchem hinterindische Droguen vorzugsweise ausgeführt werden . . . Berg war ein tüchtiger Botaniker, aber in Betreff der Bezugsorte der Droguen konnte er unmöglich so orientirt sein, wie Droguisten, welche mit den Haupthandelsplätzen der Erde in dauernder Verbindung stehen."

4) Benzoë de Java. Eine sehr geringe Sorte, die mehr Holz als Harz enthält und dem Storax näher steht als der Benzoë. War früher im Handel, ist jetzt aber aus demselben verschwunden.

Qualitative Prüfung der Benzoë auf Zimmtsäure. Die einfachste Prüfung ist, einige Decigramme des zu prüfenden Harzes zu zerreiben, in einem Reagenzgläschen mit einigen Krystallen des übermangansauren Kalis zu versetzen, darauf einen Zoll hoch Wasser zu giessen und das Gemenge zu erwärmen. Ein Geruch nach Bittermandelöl verräth die Gegenwart von Zimmtsäure. Statt des KO,Mn^2O^7 kann man auch doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure anwenden. Verdünnte Salpetersäure giebt ebenfalls mit zimmtsäurehaltiger Benzoë beim Erhitzen den Bittermandelölgeruch, derselbe ist aber wegen der stechendsauren Dämpfe der NO^5 schwieriger wahrzunehmen. Bei dieser Probe wird die Zimmtsäure zersetzt und aus ihr Bittermandelöl gebildet.

Verfasser fand, dass mittelst dieser Proben Siambenzoë (in granis et amygdaloides) kein Bittermandelöl lieferte, während Penang- und Sumatra-Benzoë solches gaben; diese Siambenzoë war mithin frei von Zimmtsäure.

Trennung von Benzoësäure und Zimmtsäure. Beide Säuren zeigen sich in ihren Eigenschaften und den allgemeinen Reagentien gegenüber ausserordentl. ähnlich; sie verhalten sich aber verschieden gegen rauchende Salpetersäure. Durch diese wird Benzoësäure gelöst und in Nitrobenzoësäure verwandelt, welche in Lösung bleibt; Zimmtsäure wird zwar auch gelöst und in Nitrozimmtsäure verwandelt, diese aber scheidet sich unter Erwärmung der Flüssigkeit wieder aus. In gewöhnlicher rauchender Sal-

petersäure findet dieser Vorgang langsam statt und die Erwärmung ist dann unbedeutend; in starker rauchender Salpetersäure tritt die Reaction augenblicklich ein und die Erwärmung ist eine plötzliche und starke.

Nitrobenzoësäure ist in Alkohol leicht löslich, Nitrozimmtsäure ist darin sehr schwer löslich. Diese Verschiedenheiten hat Verf. seiner Trennung zu Grunde gelegt.

In ein Bechergläschen gab er 15 Grm. starke rauchende Salpetersäure, stellte das Gläschen in kaltes Wasser und fügte nach und nach unter fortwährendem Umrühren 2 Grm. käufliche reine Zimmtsäure, dann nach 1 bis 2 Minuten 30 Grm. Wasser. Es wurde wieder umgerührt, die Mischung durch Federalaun filtrirt, der Niederschlag mit einer bestimmten Menge (60 Grm.) Wasser gewaschen, bis das abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagirte. (Um den Niederschlag säurefrei zu bekommen und möglichst wenig Waschwasser dazu zu gebrauchen, muss man das Wasser in kleinen Portionen auf den Niederschlag giessen und vor Zusatz einer neuen Portion immer warten, bis die erste abgelaufen ist.) Die Nitrozimmtsäure sammt Federalaun wurden zwischen Fliesspapier getrocknet; sie wog allein 2,3 Grm. Fügt man noch 0,308 Grm., die in Salpetersäure und Wasser gelöst geblieben waren, hinzu, so ergeben sich 2,608 Grm. Nitrozimmtsäure, was der Formel der letzteren entspricht.

Nun wurde zur Prüfung der Säuren aus Penang- und Sumatra-Benzoë geschritten, welche der Verfasser sich entweder durch Sublimation oder auf nassem Wege bereitet hatte.

2 Grm. Säure von jeder Sorte wurden für sich allein, wie zuvor die Zimmtsäure, mit starker rauchender Salpetersäure behandelt. Die getrockneten Niederschläge durften als Gemenge von Nitrobenzoë-Säure und Nitrozimmtsäure angesehen werden. Sie wurden mit 20 Grm. Weingeist $^1/_4$ Stunde lang digerirt, die ungelöste Säure auf Fliesspapier gebracht und durch Pressen getrocknet. Alsdann wog die Nitrozimmtsäure von Penangbenzoë 1,53 Grm.; fügt man 0,308 Grm., die sich in Salpetersäure und Wasser, und 0,04 Grm., die

sich in Weingeist gelöst hatten, hinzu, so erhält man 1,878 Grm. Nitrozimmtsäure im Ganzen.

Nitrozimmtsäure von Sumatrabenzoë wog 2,0; fügt man hier auch 0,308 Grm. und 0,04 Grm. hinzu, so erhält man 2,348 Grm. Nitrozimmtsäure.

Da aber 1 Grm. Zimmtsäure 1,304 Grm. Nitrozimmtsäure entspricht, so hat man für Penang $1,304 : 1 = 1,878 : x; x = 1,44$ und für Sumatra $1,304 : 1 = 2,348 : x; x = 1,8$ Grm. Zimmtsäure. Von 2,0 Grm. Zimmtsäure + Benzoësäure abgezogen, bleiben für Penang 0,56 und für Sumatra 0,2 Grm. Benzoësäure oder in 1,0 Penang 0,72 Zimmtsäure und 0,28 Benzoësäure, in 1,0 Sumatra 0,90 Zimmtsäure und 0,10 Benzoësäure.

Bestimmung der Benzoë- und Zimmtsäure insgesammt. Hierzu benutzte Verf. den Weg der Neutralisation.

Er löste 0,1 Grm. Benzoësäure in 10 Grm. Alkohol. Andrerseits bereitete er sich eine alkohol. Lösung von Kali caustic. fusum (1: 100). Diese brachte er in eine graduirteProberöhre und tröpfelte davon so lange zu der ersteren, bis ein Streifchen eingetauchtes geröthetes Lackmuspapier eine neutrale Färbung annahm.

Um dahin zu gelangen, mussten 3,5 CC. der Kaliflüssigkeit verbraucht werden. Dasselbe wurde für eine alkohol. Lösung von 0,1 Grm. Zimmtsäure ausgeführt, für welche 3,65 Cubiccentimeter Kaliflüssigkeit nöthig waren.*)

Alsdann bereitete er sich aus allen seinen Benzoësorten Tincturen im Verhältniss von 1 Th. Harz zu 10 Th. Weingeist. Von jeder Tinctur behandelte er 10 Grm. für sich allein, wie zuvor die Benzoësäure- und Zimmtsäure-Lösungen mit der Kaliflüssigkeit. Von dieser verbrauchte er nun, um zu neutralisiren: 4,25 CC. bei Siambenzoë in granis, 5,45 CC. bei Siam amygd.; 5,75 CC. bei Benzoë Penang und 5,75 bei Sumatrabenzoë.

Bei den beiden Sorten von Siambenzoë verhalten sich die C. C. Zahlen ausschliesslich gleich der Benzoësäure, da sie

*) Dieses Verhältniss von 3,5 : 3,65 stimmt nicht zu den Aequivalenten der Benzoësäure und Zimmtsäure. *H. L.*

bloss solche enthalten. Bei Penang und Sumatra hingegen verhalten sich jene Zahlen zu denen der Benzoësäure und Zimmtsäure zugleich, da beide Säuren vorhanden sind.

Um die Benzoësäure der beiden Siamharze zu bestimmen, hatte man bloss die Proportion anzusetzen:

Für Siam in lacrymis: 3,5 : 0,1 = 4,25 : x; x = 0,1214 Grm.

Für Siam amygdaloides 3,5 : 0,1 = 5,45 : x; x = 0,1557 Grm. Benzoësäure in 1,0 Harz oder 12,12 Proc. Benzoësäure in Siam in granis und 15,57 Proc. Benzoësäure in Siam amgydaloides.

Bleiben noch Penang- und Sumatra-Benzoë. Nehmen wir Penang. Aus einem früheren Experiment war bekannt, dass 1 Grm. Harzsäure aus 0,72 Zimmtsäure und 0,28 Benzoësäure bestand.

Es wurden 5,75 CC. alkoh. Kali zur Neutralisation von 1 Grm. Harz gebraucht. Davon sind offenbar 0,72 auf Zimmtsäure und 0,28 auf Benzoësäure verwandelt worden; also 0,72. 5,75 = 4,14 CC. auf Zimmtsäure und 0,28. 575 = 1,61 CC. auf Benzoësäure. Daraus folgt für beide Säuren:

3,65 : 0,1 = 4,14 : x; x = 0,1134 Grm. Zimmtsäure und 3,5 : 0,1 = 1,61 : x; x = 0,046 Grm. Benzoësäure in 1 Grm. Harz oder 11,34 % Zimmtsäure und 4,6 % Benzoësäure.

In ähnlicher Weise wurde bei Sumatrabenzoë verfahren. Zur T r e n n u n g d e r H a r z e wurden 10 Grm. kohlens. Natron in 150 Grm. Wasser gelöst und in einer Porzellanschale erwärmt; hierzu wurden nach und nach 60 Grm. einer Benzoëtinctur (aus 20 Grm. Harz und 40 Grm. Weingeist bereitet) gegossen und bis zur Entfernung des Weingeistes gekocht. Die heisse Flüssigkeit wurde abgegossen und filtrirt. Der kaltgewordene Rückstand in der Schale wurde zerrieben und mit 5 Grm. Soda und 100 Grm. Wasser aufs neue gekocht. Die heisse Flüssigkeit wurde zum ersten Auszug gegeben und dies Ganze mit HCl angesäuert. Der Niederschlag wurde gesammelt und mit heissem Wasser gewaschen, um die Benzoësäure auszuziehen. Das Hinterbleibende (das Gammaharz) wurde von noch anhängender Benzoësäure durch Kochen mit Wasser gereinigt.

Die in Sodalösung unlöslichen Harze wurden getrocknet und gewogen, dann in einem tarirten Kolben mit der gleichen bis 1½ fachen Menge Aether übergossen u. 1½ bis 2 Stunden damit digerirt. Der abgegossene Aetherauszug gab beim Verdunsten das Alphaharz, das in Aether unlösl. Harz bestand aus dem Betaharz.

Aetherisches Oel bemerkte Verf., als er Benzoë, Aetzkalk, Soda und Wasser zusammenmischte; es entwickelte sich dabei ein petroleum- oder benzinartiger Geruch. Abgeschieden hat er solches nicht.

Die Verunreinigungen der Benzoëharze bestehen aus Rindenstückchen, holzigen Theilen, Blattresten etc.

III. Rebus angustis animosus atque
Fortis appare; sapienter idem
Contrahes vento nimium secundo
Turgida vela (Horat. Carm. Lib. II. C. XI.)

(Verfasser: Fritz Pfuhl, Lehrling bei seinem Vater, Apotheker A. A. Pfuhl in Posen.) Erhielt den 2. Preis b. (Nr. 5 der eingegangenen Arbeiten; 14 halbbeschriebene Folioseiten; mit 6 Proben und 3 Präparaten.)

Verfasser stellte sich die zu vergleichenden Versuchen dienende Zimmtsäure aus Styrax liquida, Balsam. peruvianum und Bals. tolutanum dar; aus flüssigem Storax erhielt er 16 Proc., aus Perubalsam 5,8 Proc. und aus Tolubalsam 5,3 Proc. rohe Zimmtsäure.

Die Benzoësäure, welche bei den Versuchen benutzt wurde, war nach der preuss. Pharmacopoë dargestellt; sie entwickelte mit einer Lösung von übermangansaurem Kali keine Spur von Bittermandelölgeruch und entfärbte das Salz nicht.

Die leichte Zersetzbarkeit des zimmtsauren Natrons durch übermangansaures Kali bot ein Mittel dar, die beiden Säuren Benzoësäure und Zimmtsäure neben einander zu bestimmen. Benzoësaures Natron entfärbt selbst beim Erhitzen das übermangansaure Kali nicht.

0,5 Grm. reiner Zimmtsäure (aus Styrax dargestellt), welche 48 Stunden über Schwefelsäure getrocknet worden war, wurden in 50 Grm. Wasser, dem etwas kohlens. Natron zugesetzt war, gelöst und die Flüssigkeit in eine Bürette, welche bis aus 0,2 CC. getheilt war, gegossen. In eine andere Bürette kam eine Lösung von 0,5 Grm. KO, Mn^2O^7 in 100 CC. Wasser. Es wurden nun von der letzteren Lösung zu 1 CC. der ersteren so viel zugetropft, bis die Farbe selbst beim Erhitzen nicht mehr verschwand.

Bei 8 Versuchen wurde je 1 Gew.-Th. Zimmtsäure zersetzt durch 3,4 — 3,1 — 3,3 — 3,1 — 3,4 — 3,3 — 3,2 und 3,4 Gew.-Th. KO, Mn^2O^7.

Die Durchschnittszahl hiervon wäre 3,275 Gew.-Th. KO, Mn^2O^7 auf 1 Gew.-Th. Zimmtsäure, welches 3 Molekule KO, Mn^2O^7 auf 1 Molekul Zimmtsäure beträgt.

Zur Analyse standen 6 verschiedene Benzoësorten zu Gebote.

1) Siam, 2—4) Sumatra I, II. u. III (alle 4 von Grund in Breslau) und 2 Benzoëproben aus Posener Geschäften.

a) Siambenzoë.

Grosse Stücken, aus vielen aneinander geklebten kleinen Harztheilchen bestehend. Letztere sind theils weiss, theils hellgelb, bis bräunlich, von Wachsglanz, durchscheinend bis durchsichtig. Im Innern meistens weiss, mit gelbbraunen Adern durchzogen. Vom Fingernagel wird das Harz nur schwierig geritzt. Geruch und Geschmack aromatisch, letzterer auch etwas brennend. Auf einer Unterlage konnte es nicht entzündet werden, da es zu schnell schmolz; auf einem Holzspahne jedoch brannte es mit leuchtender, sehr russenden Flamme. Spec. Gew., bei 20° C. aus dem Gewichtsverlust, den es an einem Haupthaare hängend beim Wiegen im Wasser erlitt, bestimmt, wobei sorgfältig die anhängenden Luftblasen entfernt wurden) = 1,21. (Hierzu, wie zu allen folgenden ähnl. Versuchen, wurde das erste beste Stück Harz ohne Auswahl genommen.) Sie erweichte schon im Munde

(bei 35 bis 40° C.) und schmolz (unter Wasser) bei 64° C. vollständig.

5 Grm. der Benzoë wurden in der hinreichenden Menge Weingeist gelöst, die Lösung filtrirt, wobei 0,23 Grm. Unreinigkeiten hinterblieben. Das Filtrat wurde unter Zusatz von kohlens. Natron-Lösung gekocht (bis zur Entfernung des Weingeists), dann mit reinem Wasser. Hierdurch gingen die Säuren und das Gammaharz in Lösung. Das ungelöst gebliebene Gemenge von Alpha- und Betaharz wog 3,48 Grm. Aus der filtrirten alkalischen Flüssigkeit wurden durch HCl die Säuren abgeschieden, denen sich auch das Gammaharz beimengte. Die Flüssigkeit wurde dann mit dem Niederschlage erhitzt, wobei sich das Gammaharz zu dunkelbraunen Flocken vereinigte, die auf der Flüssigkeit schwammen. Die Flüssigkeit wurde kochend filtrirt und die sich aus dem Filtrate in Flocken abscheidenden Säuren durch Zusatz von kohlens. Natron gelöst. Das Gewicht des Gammaharzes war 0,09 Grm.

Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt bis ihr Volumen = 100 CC. war. Zu 1 CC. ders. wurde dann soviel Chamäleonlösung gethan (0,5 Grm. KO, Mn^2O^7 in 100 CC. Wasser), bis die rothe Farbe nicht mehr verschwand. Es war nur sehr wenig Zimmtsäure vorhanden. Das an 5 Grm. noch fehlende zeigt die Benzoësäure an. Doch ist dieselbe bei allen Analysen zu hoch berechnet, indem nemlich verabsäumt worden war, vorher die Harze zu trocknen; desshalb addirt sich noch der Feuchtigkeitsgehalt des Harzes dem Gehalt an Benzoësäure hinzu. (Leider reichte die Zeit zu neuen Versuchen nicht aus.)

100 Theile dieser Siambenzoë lieferten auf diese Weise:

23,0 Proc. Benzoësäure (einschliesslich der Feuchtigkeit des Harzes),
1,0 „ Zimmtsäure (annähernd),
69,6 „ Alpha- und Betaharz,
1,8 „ Gammaharz und
4,6 „ Unreinigkeiten.

100,0.

b) Sumatrabenzoë I.

Grosse, spröde, leicht zu zerbröckelnde Stücke, Grundmasse gelblich braun, mit eingelagerten weissen, gelblichweissen, hier und da röthlichen Harzstückchen von Wachsglanz. Auch einzelne gelblichbraune, fast durchsichtige Theilchen sind darin zu bemerken. Die weissen Harzstückchen erweichen im Munde, während die braunen Massen beim Kauen zerbröckeln. Riecht und schmeckt aromatisch, brennt mit leuchtender russender Flamme. Spec. Gew. bei 23° C. = 1,12. Bei der Analyse wurde das Betaharz vom Alphaharz durch Digeriren mit Aether getrennt, worin sich das Alphaharz löste. Die Benzoë erweichte bei 63° C. und schmolz etwa bei 90° C.

Zusammensetzung:

1,0	Proc.	Benzoësäure (und Feuchtigkeit des Harzes),
9,2	„	Zimmtsäure,
39,8	„	Alphaharz,
29,0	„	Betaharz,
14,6	„	Gammaharz,
6,4	„	Unreinigkeiten.
100,0.		

c) Sumatrabenzoë II.

Grosse, braune, leichtzerbröckelnde Harzstücke, mit vielen Verunreinigungen. Man bemerkt darin weisse durchscheinende und einige klar durchsichtige Theilchen. Wird vom Fingernagel geritzt, zerbröckelt beim Kauen. Brennt mit leuchtender, russender Flamme. Spec. Gew. bei 21°,5 C. = 1,12. Erweicht bei 75° und schmilzt etwa bei 95° C.

Zusammensetzung:

25,8	Proc.	Benzoësäure (u. Feuchtigkeit d. Harzes),
4,2	„	Zimmtsäure,
43,8	„	Alpha- und Betaharz,
11,2	„	Gammaharz,
15,0	„	Unreinigkeiten.
100,0.		

d) Sumatrabenzoë III.

Braune, sehr verunreinigte Harzstücke; darin einzelne weisse, oder gelbe, wachsglänzende, durchscheinende bis durchsichtige Harztheilchen, die vom Nagel schwer geritzt werden. Zerbröckelt beim Kauen. Brennt mit leuchtender, russender Flamme. Spec. Gew. b. 23°,5 C. = 1,09. Erweicht bei 65°, schmilzt etwa bei 85° Cels. (Hierzu dienten die weisslichen Harzstückchen, da die braune Masse zu unrein war.)

Zusammensetzung:

12,4	Proc.	Benzoësäure (u. Feuchtigkeit d. Harzes),
3,8	„	Zimmtsäure,
54,4	„	Alpha- und Beta-Harz,
4,2	„	Gammaharz,
25,2	„	Unreinigkeiten.
100,0.		

e) Benzoë aus einem Posener Geschäft.

Sie enthält sehr viele weisse und gelblichweisse Harzstückchen; auch kleine, fast wasserhelle Theilchen. Die übrige Masse des Harzes besteht aus braunen, glänzenden, etwas durchscheinenden Adern und Stückchen. Brennt an der Luft. Spec. Gew. bei 22°,5 Cels. = 1,14. Erweicht bei 65° C. und schmilzt bei 81° C.

Zusammensetzung:

7,2	Proc.	Benzoësäure (u. Feuchtigkeit d. Harzes),
4,2	„	Zimmtsäure,
60,2	„	Alpha- und Betaharz,
20,4	„	Gammaharz,
8,0	„	Unreinigkeiten.
100,0.		

f) Benzoë aus einem anderen Posener Geschäft.

Leichtzerbrechliche Stücke mit gelblich rother bei dunkelgrauer Grundmasse, worin weisse, porzellanartige, durchscheinende bis klare, wasserhelle, auch gelbliche Harztheile eingesprengt sind. Geruch und Geschmack erinnern etwas

an Storax. Brennt mit leuchtender, russender Flamme. Spec. Gew. bei 22°,5 Cels. = 1,16. Erweicht bei 67° C., schmilzt aber erst bei 96° C. vollständig zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

Zusammensetzung:

5,8	Proc.	Benzoësäure (u. Feuchtigkeit d. Harzes),
3,6	„	Zimmtsäure,
54,4	„	Alpha- und Betaharz,
17,2	„	Gammaharz,
19,0	„	Unreinigkeiten.
100,0.		

Der Verfasser benutzte bei seiner Arbeit die organische Chemie (1867) von A. Strecker und das Lehrbuch der Pharmacognosie von Flückiger, wie man bemerken wird, mit Aufmerksamkeit.

IV. „Per aspera ad astra!“

(Verfasser: Oscar Ernst Eckert aus Ansbach, Lehrling bei Apoth. C. Barnickel daselbst) erhielt den 3. Preis a. (Nro. 3 der eingegangenen Arbeiten; 23 vollgeschriebene Folioseiten; mit 8 Proben und 22 Präparaten).

Zur Untersuchung dienten folgende Benzoësorten:

1) Siam I.
2) Siam II.
3) Sumatra I.
4) Sumatra II.

Von der Droguenhandlung von Grundherr und Hertel in Nürnberg bezogen.

5) Siam
6) Sumatra I.
7) Sumatra II.
8) Sumatra III.

Von Th. Gessner aus Nürnberg bezogen. Sumatrabenzoë III war ein Cabinetsstück.

Zur Abscheidung der Benzoësäure (und Zimmtsäure) durch Sublimation wählte Verfasser den von Gorup-Besanez vorgeschriebenen Sublimirapparat: 2 geräumige Uhrschalen, deren Ränder genau aufeinander passen. Die obere Schale war mehr gewölbt, die untere etwas flacher.

Nachdem die Benzoë in dieselbe gegeben, wurde eine aus Filtrirpapier geschnittene Scheibe darüber gespannt, die obere Schale aufgesetzt und die Ränder beider Schalen mit Papier verklebt. Der so hergerichtete Apparat wurde ins Sandbad gesetzt und langsam angewärmt, bis sich Wasser in der oberen Schale ansetzte. Dieses wurde nach dem Auseinandernehmen der Uhrschalen entfernt, diese wieder aufeinander geklebt und durch neues, stärkeres Erhitzen die Sublimation der Benzoësäure (und Zimmtsäure) eingeleitet. Nach einstündiger Erhitzung wurde der Apparat erkalten gelassen, geöffnet, die sublimirte Säure aus der obern Schale herausgenommen, die Schalen wieder zusammengefügt und dieses Verfahren 3 bis 4 mal wiederholt, überhaupt so oft, bis sich keine Säure mehr sublimirte. Dabei wurde das Harz zuerst zähe, allmählig dünnflüssig wie Syrup, dann wieder unter Aufblähen zähe. Der erkaltete Rückstand erschien blasig, spröde, schwarzbraun.

Es lieferten:

	Siambenzoë			Sumatrabenzoë				
	I(1)	II(2)	(5)	I(3)	II(4)	I(6)	III(7)	(III8)
Sublimirte Säure	21	13,5	14	14	12	14	11	20 %
Rückstand	74	85,0	80	78	84	82	85	76 %
Wasser u. Verlust	5	1,5	6	8	4	4	4	4%
	100	100,0	100	100	100	100	100	100 %

Durch Auskochen des gepulverten Benzoëharzes mit Kalkmilch (auf 4 Gew. Th. Benzoë 1 Gew. Th. Kalk), Fällen der filtrirten Flüssigkeit mit Salzsäure, Auflösen der abgeschiedenen Säurekrystalle in kochendem Wasser und Krystallisiren wurden folgende Mengen von Säure erhalten.

Aus Siambenzoë			Aus Sumatrabenzzë				
I(1)	II(2)	(5)	I(3)	II(4)	I(6)	II(7)	III(8)
20	12	12 %	12	11	12	11	24 %

Durch übermangansaures Kali wurde Zimmtsäure qualitativ nachgewiesen in Siambenzoë I(1) und (5), in Sumatrabenzoë I(3), I(6) und III(8), letztere enthielt davon nur Spuren, keine Zimmtsäure in Siam II(2) und Sumatra II(4 und 7).

Eine quantitative Bestimmung der Zimmtsäure wurde nicht versucht. Der Abhandlung sind beigelegt zwei nette Bleistiftzeichnungen von Benzoin officinale Hayne und Cinnamomum zeylanicum Blume. Verfasser nennt folgende Werke, die er bei seiner Arbeit zu Rathe zog:

v. Gorup-Besanez, Lehrb. d. org. Chemie; J. W. Doebereiner's pharmac. Waarenkunde und Chemie; Liebig's Handb. d. org. Chemie; G. Dulk's und Fr. Mohr's Commentare z. preuss. Pharmacopoë und Wittstein's Vierteljahrsschriften f. pract. Chemie.

V. Si desint vires, tamen est laudanda voluntas.

(Verfasser: Friedrich Pögler aus Nürnberg, Lehrling bei Apoth. C. Barnickel in Ansbach.) Erhielt den 3. Preis b. (Nr. 4 der eingegangenen Arbeiten; 23 vollgeschriebene Folioseiten; mit 8 Proben und 22 Präparaten.)

Es wurden beschrieben und analysirt:

1) Siambenzoë I., seu Benzoë in granis
2) Siambenzoë II.
3) Sumatrabenzoë Nr. I.
4) „ „ II.
5) „ „ I. (Cabinetsstück)
} von Grundherr und Hertel in Nürnberg.

6) Siambenzoë I.
7) Sumatra Nr. I.
8) „ „ II.
} von Gessner in Nürnberg.

Diese 8 Benzoësorten wurden auf nassem und auf trocknen Wege auf ihren Gehalt an Benzoësäure (inclus. Zimmtsäure, da, wo solche vorkommt) untersucht.

Es lieferten 100 Theile Benzoë:

1) Siam I 17 Th. Säure auf trocknem und 10 Th. auf nassem Wege (3 Th. waren im Filtrum stecken geblieben).

2) Siam II 12 Th. Säure auf trocknem Wege und 8 Th. auf nassem (3 Th. im Filtrum geblieben).

3) Sumatra I 8 Th. auf trocknem Wege und 9 Th. auf nassem (3 Th. im Filtr. geblieben).

4) Sumatra Nr. II 9 Th. auf trockn. Wege und 9 Th. auf nassem (2 Th. im Filtr.).

5) Sumatra I 8 Th. auf trocknem Wege und 10 Th. auf nassem (wobei 2 Th. mit dem Filtrum verlustig gingen).

6) Siam Nr. I $9^1/_2$ Th. auf trocknem Wege und $10^1/_2$ Th. auf nassem (wobei $2^1/_2$ Th. im Filter blieben).

7) Sumatra Nr. I, 10 Th. auf trocknem Wege und 11 Th. auf nassem (mit 1 Th. im Filtrum).

8) Sumatra Nr. II, 9 Th. Säure auf trocknem Wege und 12 Th. auf nassem, mit 2 Th. Verlust.

Bei Behandlung mit übermangansaurem Kali entwickelten folgende Säuren Bittermandelölgeruch, enthielten mithin Zimmtsäure (Verfasser schreibt Cimmtsäure, indem er der sonst nicht weiter gebräuchlichen Schreibweise Wittstein's folgt): Benzoë Siam I(1), Sumatra I(3), Sumatra I(5), Siam I(6), Sumatra II(8), letztere nur Spuren. Keine Zimmtsäurereaction gaben: Siam II(2), Sumatra II(4) und Sumatra I(7).

Von Werken konnte Verf. benutzen: dieselben, wie der Vorhergehende, ausserdem noch Meyer's Conversationslexicon und Wittstein's organische Chemie.

Jena, den 11. Mai 1872.

H. Ludwig.

II. Chemische Technologie.

Ueber die Versilberung von Glas.

Von R. Siemens, Apotheker in Niedermarsberg.

In neuerer Zeit sind versilberte Glassachen, z. B. Garten-Kugeln jeder Form und Grösse, Trinkgläser, Leuchter etc. so sehr beliebt geworden und in Aufnahme gekommen, dass ich mich veranlasst sah, eine Reihe von Versuchen anzustellen, um eine Methode zur praktischen, raschen und sicheren Herstellung solcher Gegenstände ausfindig zu machen. Die Methode, zu welcher ich gelangt bin, möchte ich nicht verfehlen, an dieser Stelle mitzutheilen; man kann sich vermittelst derselben auf eine leichte und bequeme Art sehr hübsche Gegenstände, so Kugeln für den Garten etc. selbst herstellen. Ob die Fabrikanten (es bestehen, wie ich höre, in Cöln und Wesel solche Fabriken) diese oder eine derselben ähnliche Methode befolgen, weiss ich nicht. Das Reductionsmittel zur Herstellung des Silberspiegels, welches ich anwende, ist der durch diese Eigenschaft bekannte Aldehyd und zwar Aethylaldehyd (Acetaldehyd) in Form von Aldehydammoniak, dargestellt durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Aldehyd. Im Handel kann man es beziehen von Herrn Trommsdorf in Erfurt.

Silbernitrat und Aldehydammoniak werden jedes für sich in destillirtem Wasser aufgelöst, die Lösungen gemischt und filtrirt; und zwar bewährt sich folgendes Verhältniss am besten:

1 Grm. Silbernitrat und 2,5 Grm. Aldehydammoniak auf 1 Litre Wasser. Der zu versilbernde Gegenstand wird, nachdem er vorher durch Ausspülen mit einer Lösung von koh-

lensaurem Kali und nachheriges Nachspülen zuerst mit Weingeist und dann mit destillirtem Wasser von allen Spuren von Fettigkeit befreit wurde, mit dieser Lösung angefüllt, resp. so weit als man ihn versilbern will und in ein Wasserbad gehängt. Letzteres wird nun allmählig erhitzt und sobald die Temperatur auf 50°C. gestiegen ist, beginnt die Ausscheidung des Silberspiegels, der sich zusehends über die ganze innere Glasfläche verbreitet. Seine Bildung ist in kurzer Zeit beendet (ungefähr bei 55 bis 60°); zuerst, wenn er noch dünn ist, sieht er schwärzlich aus, er bekommt jedoch, in dem Maasse die Ausscheidung weiter schreitet, immer mehr Glanz, bis er zuletzt die schönste Silberfläche zeigt. Jetzt ist es Zeit, den Gegenstand aus dem Bade heraus zu nehmen und den Inhalt zu entleeren, da ein längeres Verbleiben desselben im Gefässe der Reinheit des Spiegels schädlich ist. Die letzten Antheile entfernt man durch Ausspülen mit destillirtem Wasser.

Der Aldehyd wird bei diesem Vorgange nach der Gleichung:

$$H^4NOC^2H^3 + H^2O + 2AgNO^3 = C^2H^3(H^4N)O^2 + 2NHO^3 + 2Ag$$

zu Essigsäure oxydirt. Dass jedoch dieser Process nicht so einfach vor sich geht, dafür spricht schon der Umstand, dass die anzuwendende Menge Aldehydammoniak die durch die Theorie gegebene bei Weitem übersteigt. Ebenso lässt ihn die Gegenwart der freigewordenen Salpetersäure nicht so einfach verlaufen; es bildet sich noch salpetrige Säure, welche man vermittelst Jodkaliumlösung, die mit Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure versetzt ist, leicht in der abfiltrirten Flüssigkeit durch die entstehende Bläuung nachweisen kann. Hat man den Inhalt in ein Gefäss entleert, so lässt man absetzen, decantirt die überstehende Flüssigkeit, in welcher sich kein Silber mehr befindet (sondern nur

$$NHO^3;\ H^4NO^2N;\ C^2H^3(H^4N)O^2$$

und überschüssiger C^2H^4O) ab und kann das pulverig ausgeschiedene metallische Silber, nachdem man es ausgewaschen, leicht durch Auflösen in NHO^3 in Silbernitrat zurückverwandeln. Der grösste Theil des angewandten Silbers fällt

pulverig nieder; so wandte ich z. B. zur Versilberung einer Gartenkugel von 10 Litre Inhalt 40 Grm. Silbernitrat an, von welchem ich durch Auflösen des pulverig niedergefallenen Silbers 35 Grm. wiedergewann.

Ob Traubenzucker in alkalischer Lösung zum Zwecke solcher Versilberung sich eben so gut eignet, als Aldehydammoniak, bleibt ferneren Versuchen vorbehalten.

Härtebestimmung des Wassers.

Die Untersuchungen des Wassers, bezüglich der Verwendbarkeit dess. für technische Zwecke, hat man bisher gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass man den Härtegrad desselben mittelst Seifenlösung bestimmte. Nun haben aber Schneider (1864), E. Reichardt (1870) und in neuester Zeit N. Gräger die Unbrauchbarkeit dieser Methode nachgewiesen. A. Wagner bestätigt dies abermals, indem seine Resultate ihm gezeigt haben, dass diese Methode selbst in den Händen geübter Fachtechniker nur unbrauchbare Resultate liefert. Das einzige zuverlässige Instrument für die Untersuchung des Wassers ist die Wage, und diese Untersuchung muss nur von Chemikern und nicht von sogenannten Praktikern ausgeführt werden. Dampft man selbst nur kleine gemessene Quantitäten Wasser ab, so kann man die Abdampfrückstände wägen und mit aller Sicherheit für die Resultate gut sagen. Zur Untersuchung des Wassers mit Hülfe der Wage genügen 2 Gewichtsbestimmungen, sowohl für technische, wie für wissenschaftl. Untersuchungen: 1) Bestimmung der Gesammtmenge der im Wasser gelösten Salze durch Abdampfen; 2) Bestimmung der an und für sich im Wasser löslichen Salze. Subtrahirt man 2. von 1., so erhält man das Gewicht der mittelst der freien Kohlensäure gelöste Erdalkalien, entsprechend der temporären Härte. (*Aus d. Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1872, 5 im Chem. Centralblatt 16. April 1872, Nro. 15, S. 234.*). *H. L.*

B. Monatsbericht.

I. Chemie.

Ueber Flammenschutzmittel

ist vom Bergrath Patera in Wien eine Schrift erschienen, welche die grösste Aufmerksamkeit verdient. Denn so grossartig die Anstalten und Mittel sind, die angewandt werden, um dem bereits ausgebrochenen Feuer Einhalt zu thun, so wenig allgemeine Berücksichtigung haben bis jetzt die Bestrebungen gefunden, solche Unglücksfälle, durch die so enorme Verluste an Hab und Gut und Menschenleben herbeigeführt werden, zu verhüten. Das Bedürfniss, sie zu verhüten, liegt zunächst nahe bei der leichten Entzündlichkeit der Theaterdecorationen und der meisten Frauenkleiderstoffe. Patera giebt an, dass man die Anzahl der jährlich in England durch brennende Kleider Verunglückten auf mehr als 400 schätzt, und dass in Wien nach einem 5 jährigen Durchschnitt jährlich 21 Personen auf diese Weise durch Verbrennung verunglückten. Er erinnert ferner an den Brand der Kirche zu St. Jago im Jahre 1863, bei welchem in einer Viertelstunde mehr als 2000 Frauen ihren Tod fanden, indem eine Gasflamme einen Vorhang in Brand setzte und das Feuer sich durch die Kleider der Frauen weiter verbreitete. Obenan in Bezug auf Feuergefährlichkeit stehen die Theater. Beim Brande des Theaters von Saragossa im Jahre 1787 verloren 600 Personen das Leben; bei dem Brande des Theaters in Quebeck im Jahre 1846 kamen über 500 Personen um. Im Jahre 1868 fingen in Turin die Kleider einer Tänzerin Feuer, das sich auf die anderen Tänzerinnen fortpflanzte und wodurch zuletzt das ganze Theater in Asche gelegt wurde. Mit Berücksichtigung der in neuester Zeit erfolgten Brände sind in den letzten 109 Jahren 136 Theater vollständig abgebrannt, von welchem 51 auf die letzten 10 Jahre fallen.

Es ist also klar, dass es eine Sache von grosser Wichtigkeit ist, Mittel aufzufinden, durch welche die Entzündlichkeit leicht feuerfangender Stoffe verzögert und vermindert werden kann.

Zu den schon längst vorgeschlagenen und fast wieder vergessenen, die Verbrennung mit Flamme verhindernden Mitteln gehört das von Fuchs empfohlene Wasserglas (kieselsaures Kali oder kiesels. Natron oder ein Gemisch beider) mit dessen mit Kreide vermischter Lösung bei dem Neubau des 1823 abgebrannten Hoftheaters in München alles Holzwerk angestrichen wurde und das Patera selbst noch jetzt zu den besten Schutzmitteln für Holz rechnet.

Dann erwähnt er das von Versmann und Oppenheim vorgeschlagene wolframsaure Natron, als eines sehr dem Zwecke entsprechenden Mittels, dem aber bei einer massenhaften Anwendung die zu grosse Kostbarkeit entgegenstehe. Auch das von Denselben vorgeschlagene schwefelsaure Ammoniak leiste gute Dienste, erfordere aber manche Vorsicht und sei desshalb in vielen Fällen unanwendbar.

Nachdem Patera noch verschiedene andere, neuerlich empfohlene Mittel genannt, und ihre Uebelstände bei der Anwendung hervorgehoben hat (die Alaune, Vitriole, Borax, Salmiak, Bittersalz u. s. w.), kommt er zu den von ihm selbst aufgefundenen und erprobten Flammenschutzmitteln, die auch den übrigen Anforderungen: wohlfeil und leicht zugänglich zu sein, in möglichst verdünnter Lösung zu wirken, die Stoffe nicht steif und schwer zu machen, die Farben nicht zu verderben, nicht riechend, nicht ätzend, nicht giftig zu sein, vollkommen entsprechen.

Nach seinen vielfachen belehrenden Versuchen hält Patera ein Gemenge von Borax und Bittersalz für ein Flammenschutzmittel, welches dem wolframsauren Natron mindestens gleich zu stellen und dabei überall wohlfeil zu haben sei. Seine Wirkung beruht auf der Bildung der in kaltem und heissen Wasser unlöslichen borsauren Magnesia, welche die Fäden des Gewebes dicht umhüllt, und, indem sie so die Entwickelung der brennbaren Gase sehr erschwert, das Umsichgreifen der Flamme verhindert. Das Mischungsverhältniss der Salze ist:

4 Theile Borax und 3 Theile Bittersalz. Die Salze werden erst kurz vor dem Gebrauche gemengt, weil sich sonst zu früh borsaure Magnesia bildet und ungelöst bleibt. 7 Loth des Salzgemenges werden in 20 bis 30 Loth

warmen Wassers gelöst und in diese Lösung wird der zu imprägnirende Stoff eingetaucht; er wird dann ausgerungen, getrocknet und nöthigenfalls gebügelt. —

Ein zweites, nach seiner Versicherung vortreffliches Schutzmittel fand er in einem Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und Gyps, in verschiedenen Verhältnissen, je nachdem es für feinere oder gröbere Stoffe dienen soll. —

Beide Salzgemenge eignen sich für alle feineren und gröberen Stoffe, für Crepe, Tüll, Musselin, Packleinwand, Stricke und Holz. Im Betreff der Einzelnheiten bei der Imprägnation verschiedener Stoffe mit den beiden Salzgemengen oder mit Wasserglas ist auf die Patera'sche Schrift zu verweisen. (*Annalen d. Chem. u. Pharm. Februar u. März 1872, Bd. 161, S. 282—284.*). *H. L.*

Einen Apparat zur Darstellung von Ozon

beschreibt A. Houzeau. Derselbe besteht aus einer dünnwandigen und engen Glasröhre, von der Form der Röhren, welche zum Auffangen der Gase dienen, in deren Innern sich ein 40—60 Ctm. langer Platindraht befindet, welcher am oberen Ende das Glas durchdringt und dort eingekittet oder eingeschmolzen ist. Das Rohr ist äusserlich mit einer Spirale von Kupferdraht umwunden. Leitet man durch dieses Glasrohr einen langsamen Strom Sauerstoff und setzt die beiden Drähte mit den beiden Polen eines Inductionsapparates (von 2 bis 3 Ctm. Funkenlänge) in Verbindung, so wird der Sauerstoff stark ozonisirt. Je nach Umständen enthält derselbe 60 bis 120 Milligramme Ozon im Liter. (*Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin, 25. März 1872, Nr. 5, S. 217.*). *H. L.*

Darstellung von Chlor im Grossen nach Deacon.

Man leitet ein Gemenge von atmosphärischer Luft und Salzsäuregas bei hoher Temperatur über Ziegelsteine, welche mit Kupfervitriol getränkt sind. Die Reaction zwischen dem Sauerstoff der Luft und dem Wasserstoff der Säure soll von

dem Kupfersalze katalytisch unterstützt werden. (*The Pharmacist and Chem. Record. Vol. IV. Nr. 11—12. Decbr. 1871. P. 253.*). *Wp.*

Ueber eine neue Säure des Stickstoffs, die untersalpetrige Säure, von Edward Divers.

Nach den Versuchen von Schönbein werden die salpetersauren Alkalien in ihren wässrigen Lösungen durch Natrium in salpetrigsaure Salze verwandelt. Diese Umwandlung kann sehr leicht mit Hülfe von Natrium-Amalgam bewirkt werden. Aber das eben gebildete salpetrigsaure Salz erleidet durch einen Ueberschuss von Natrium eine neue Reduction. Man bemerkt ein Aufbrausen, bewirkt durch eine Entwickelung von reinem Stickoxydgas. Fügt man den Ueberschuss des Natriumamalgams der Lösung nur nach und nach hinzu unter sorgfältiger Abkühlung des Gefässes, so tritt das Aufbrausen nur dann stark auf, sobald man 1 Molecul des salpetersauren Alkalis 2 Atome Natrium zugesetzt hat. Bei weiterem Zusatz von Natriumamalgam beobachtet man keine Wirkung mehr. Die stark alkalisch reagirende Flüssigkeit enthält das Alkalisalz der neuen Säure in verhältnissmässig geringer Menge. Mit Essigsäure neutralisirt, giebt sie mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der leicht ausgewaschen werden kann, da er im Wasser fast eben so unlöslich ist, wie das Chlorsilber. Unterhalb 100° C. bleibt dieser Niederschlag unverändert und kann ohne Zersetzung mit heissem Wasser gewaschen werden. Auch am Lichte bleibt er unverändert, in einer reinen Atmosphäre, selbst in Berührung mit Papier. In Essigsäure ist er nur sehr wenig löslich und man kann ohne Nachtheil die ursprüngl. alkalische Lösung mit Essigsäure übersättigen, bevor man sie mit Silbersalpeter fällt. Er löst sich in Ammoniak- und kohlens. Ammoniak-Flüssigkeit u. kann aus dieser Lösung durch Essigsäure oder genaue Neutralisation mit verdünnter NO^5 oder SO^3 gefällt werden. Er löst sich auch unzersetzt in den beiden genannten verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Neutralisation derselben mit H^3N oder kohlens. Ammoniak, oder durch Uebersättigen der sauren Flüssigkeit mit Aetznatron oder kohlens. Natron, in denen er unlöslich ist, wieder niedergeschlagen. Conc. Salpetersäure oxydirt ihn unter Entwickelung reichlicher rother Dämpfe. Mässigverdünnte NO^5,SO^3 oder HCl zer-

setzen ihn unter Entwickelung von Stickgas und Bildung von salpetriger und Salpeter-Säure. Die löslichen Chlorüre und Schwefelwasserstoff zersetzen ihn ebenfalls. Bei seiner Ausscheidung aus der ursprünglichen Lösung erscheint er zuweilen schwarz, aber diese Färbung ist Folge einer Verunreinigung. Man reinigt ein solches Salz durch Auflösen in sehr verdünnter Salpetersäure und Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak, oder durch Uebersättigen derselben mit Ammoniak und schwaches Ansäuern mit Essigsäure.

In der Hitze zerlegt sich das Silbersalz in Stickoxyd und metallisches Silber; gleichzeitig entsteht eine gewisse Menge von salpetersaur. Silberoxyd. Zum Rothglühen erhitzt, hinterlässt es nur metallisches Silber. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel AgON ausgedrückt. Sie scheint dem Verfasser (Divers) unbestreitbar, obgleich die Analysen ein Deficit von 1 Proc. Silber zeigen. Wenn sie genau ist, so würde das fragliche Salz das Silbersalz einer neuen Säure HON sein, welche den Namen untersalpetrige Säure (acide hyponitreux) bekommen müsste.

Divers veröffentlichte seine wichtigen Untersuchungen unter dem Titel: über die Existenz und Bildung von Salzen des Stickoxyds. Ad. Wurtz ist hingegen der Ansicht, dass sich diese Verbindungen vielmehr dem Stickoxydul N^2O anschliessen, welches als das Anhydrid der neuen Säure HON zu betrachten wäre. Die untersalpetrige Säure wäre dann das Analogon der unterchlorigen Säure.

I. Unterchlorigsäureanhydrid $= Cl^2O$; unterchlorige Säure $= HOCl$; wobei $Cl^2O + H^2O = 2HOCl$).

II. Stickoxydul $= N^2O$; untersalpetrige Säure $= HON$; wobei $N^2O + H^2O = 2(HON)$.

Das Product der Einwirkung des Natriumamalgams auf das salpetersaure Kali, genau mit Essigsäure neutralisirt, wird durch kein anderes Metallsalz gefällt, ausser durch Silbersalpeter. Nach der Fällung des untersalpetrigsauren Silberoxyds erscheint die überstehende Flüssigkeit sauer; dies kommt daher, dass das untersalpetrigsaure Natron eine alkalische Reaction besitzt. Man kann dies zeigen, indem man das gut gewaschene Silbersalz mit Chlornatrium zersetzt: die Flüssigkeit zeigt alsdann alkalische Reaction. Um eine Salzlösung zu erhalten, die weder freie Säure noch freies Alkali enthält, genügt es, der alkalischen Lösung mit Vorsicht entweder Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure zuzufügen, bis diese aufhört mit AgO,NO^5 einen braunen Niederschlag zu geben. Eine solche Lösung giebt nun auch mit anderen

Metallsalzen Niederschläge, nur Chlorbaryum wird nicht gefällt. Essigsaures Bleioxyd bildet einen gelblich weissen, flockigen Niederschlag, der bei ruhigem Stehen dicht und gelb wird. Dieser Niederschlag ändert sich, in der überstehenden Flüssigkeit oder mit Wasser gekocht, nicht; er löst sich in Essigsäure und in anderen Säuren, wird kaum von H^3N und NaO,CO^2 angegriffen, aber von Aetzkalilauge zersetzt.

Quecksilberchlorid bildet darin einen gelblichweissen Niederschlag; salpeters. Hg^2O einen schwärzlichgrauen; Kupfervitriol einen olivengelben, in Säuren und H^3N lösl., in Natronlauge unlösl. Niederschlag unveränderlich in siedendem Wasser.

Chlorzink, Manganchlorür und Alaun geben weisse Niederschläge.

Nickelchlorür giebt einen grünlichen, beinahe weissen Niederschlag.

Eisenchlorid einen schwach rothbraunen, Eisenvitriol einen weissen, bald dunkelgrün, zuweilen rothbraun werdenden Niederschlag.

Der Zusatz des Fe^2Cl^3 und FeO,SO^3 bewirkte in der Flüssigkeit eine langsame Gasentwickelung; es ist desshalb wahrscheinlich, dass die Niederschläge nur Hydrate sind.

Salmiak zersetzt das untersalpetrigsaure Silberoxyd (das Silberhyponitrit) unter Bildung von AgCl und unter Ammoniakentwickelung:

Ein Ammoniaksalz scheint nicht zu existiren.

Uebermangansaures Kali wird durch die Lösung des untersalpetrigsauren Natrons reducirt, besonders bei Anwesenheit von freiem Alkali.

Jodkalium giebt keine Reaction.

Jodlösung wird entfärbt.

Die Lösung des Hyponitrites, mit Essigsäure, oder HCl versetzt, giebt ebenfalls keine Reaction mit KJ, entfärbt aber die Jodlösung und verhindert die Reaction der NO^3 auf die Jodmetalle.

Die angesäuerte Lösung giebt mit schwefels. Eisenoxydul keine Färbung. Eine solche tritt aber ein bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

Die angesäuerte Lösung entfärbt wohl das übermangansaure Kali, reducirt aber nicht das 2fach chromsaure Kali.

Die Lösung, mit Essigsäure angesäuert und erhitzt, entwickelt Stickoxydul, welches nach der Gleichung gebildet wird

$$2\,(HON) = N^2O + H^2O.$$

(*Annales de chimie et de physique. Janvier 1872. IV. 25, 141 bis 144*) *von Ad. Wurtz aus d. Chemical News. t. XXIII, p. 206 extrahirt. Siehe auch Zeitschr. f. Chem. 14. Jahrg. neue R. Bd. VII, S. 225.*) *H. L.*

Caesiumgehalt gewisser Mineralwässer.

Oberst Yorke bestimmte die Menge des im Wasser der heissen Quellen von Wheal Clifford vorhandenen Caesium zu 1,7 Theilen Cs in 1,000,000 Theilen jenes Wassers. Das Dürkheimer Wasser enthält nach Bunsen nur 0,17 Theile Cs in 1 Million Theilen Wasser. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin.*) *H. L.*

Gase im Meteoreisen.

Die im Meteoreisen von Lenarto eingeschlossenen Gase bestehen nach Salet aus Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas; Stickgas fand sich nicht darunter. (*Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin v. 25. 3. 72; Nr. 5, S. 222.*) *H. L.*

Ueber Metazinnsäure.

Cl. H. Allen fand, dass die durch Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Zinn entstehende Säure ziemlich leicht löslich ist in conc. Salzsäure und vollkommen löslich in conc. HO,SO^3. Aus der letzteren Lösung schlägt Wasser Zinnoxydhydrat nieder, und nicht, wie in den Lehrbüchern angegeben wird, Metazinnsäure. Nur wenn man die Flüssigkeit gekocht hat, bildet sich Metazinnsäure. Diese geht beim Behandeln mit Schwefelsäure wahrscheinlich in schwefels. Zinnoxyd über, welche Reaction für analytische Zwecke gut verwendbar ist. Die schwefelsaure Lösung kann durch Zusatz von Salzsäure verdünnt und in solcher Lösung können durch Weinsäure, H^3N und ein MgO-Salz Phosphorsäure und Arsensäure leicht entdeckt werden,

ohne dass das Zinn in irgend welcher Form niederfiele. (*Berichte d. deutsch.-chem. Gesellsch. z. Berlin, 25. 3. 72; Nr. 5, S. 223—224.*). *H. L.*

Der Cassius'sche Goldpurpur

ist nach der Ansicht und den Untersuchungen von Cl. H. Allen ein Doppelsalz aus zinnsaurem Zinnoxydul mit zinnsaurem Goldoxydul, entsprechend der Formel $Au^2SnO^3 + SnSnO^3 + 4H^2O$. (*a. a. O. S. 224.*). *H. L.*

Flechten-Spiritus (Moos-Spiritus).

In Petersburg und namentlich in den nördlichen Gouvernements Russlands gewinnt ein neuer Gewerbszweig eine grosse Ausdehnung. Man fabricirt in Finnland, im Gouvernement Archangel, Pskow, Nowgorod aus Flechten und Moosen, die dort in massenhafter Fülle wachsen, Branntwein und Spiritus. Diese neue Art Spiritus zu gewinnen, tauchte zuerst in Schweden auf und wurde von da nach Finnland übertragen. Auf der letzten russischen Industrie-Ausstellung befand sich solcher Spiritus aus der Brennerei in Wincilas und der Lewin'schen Fabrik in der Stadt Borgo, sowie aus der Fabrik von Zadler und Fürst Trabirki in Petersburg. Deutsche, englische und französische Fabrikanten waren mit der Qualität sehr zufrieden. Im Norden Russlands bringt dieser Industriezweig einen Reingewinn von beinahe 100% und in den innern Gubernien von 40—100%. Je mehr Flechtenspiritus erzeugt wird, desto mehr werden Cerealien den Bewohnern zu Gute kommen. (*Neue Börsenzeitung Nr. 48 v. 26. Febr. 1872.*). *C. Schulze.*

Man vergleiche den Artikel Alkohol aus Flechten (namentl. aus Cladonia rangiferina) im Archiv d. Pharm. 1869, 139, 126.). *H. L.*

Campherpulver

erhält man am besten nach Loud, indem man die Dämpfe des Camphers sich in einem weiten Raume verdichten lässt, nach Art der Schwefelblumen. (*Americ. Journ. of Pharmacy. Fourth Ser. Vol. II. Nr. III. March 1872. P. 112.*). *Wp.*

Prüfung des Petroleum

auf sehr flüchtige und entzündliche Antheile geschieht, indem man ein damit gefülltes Glasrohr mit dem offenen Ende unter Wasser bringt, das auf 110° Fahrenh. erhitzt ist und durch Zugiessen von heissem Wasser auf dieser Temperatur erhalten wird. Die sich bei dieser Temperatur in Gas verwandelnden Antheile sammeln sich in dem oberen Theile der Röhre und drücken das schwere flüchtige Petroleum herab. Aus der Menge derselben lässt sich die Qualität des Petroleum beurtheilen. (*The Pharmacist and Chem. Record. Vol. V. Nr. 1. January 1872.*). *Wp.*

Zur Erkennung von Nitrobenzol im Bittermandelöl

wendet Bourgoin Kalilauge an. Mischt man 2 Theile des fraglichen Oeles mit 1 Theile Kalilauge, so färbt sich bei Gegenwart von Nitrobenzol das Gemisch grün. Auf Zusatz von Wasser theilt sich die Flüssigkeit in 2 Schichten, die untere erscheint gelb, die obere grün gefärbt. Ueber Nacht verwandelt sich die grüne Färbung in eine rothe. In der Wärme, so wie bei Gegenwart von Weingeist finden im Allgemeinen dieselben Erscheinungen statt. (*Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, vom 8. 4. 72, Nr. 6. S. 293.*). *H. L.*

Pikrinsäure als Oxydationsproduct des Nataloïns.

Flückiger giebt in seiner Abhandlung über den krystallinischen Bestandtheil der Natal-Aloë, das sogenannte

Nataloïn an, dass dasselbe durch Behandlung mit Salpetersäure ausser Oxalsäure weder Pikrin- noch Chrysamin-Säure gebe. Nach Tilden's Versuchen wird jedoch Pikrinsäure jedenfalls gebildet. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Part. XVIII. Nr. LXXV—LXXIX. Decbr. 1871. p. 441.*). *Wp.*

Ueber Aloïnabkömmlinge.

Durch Behandeln von Aloïn mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, (einer Methode, welche Stenhouse zum Chloriren des Orçins mit Erfolg angewendet hatte) erhielt W. A. Tilden ein krystallisirbares Trichloraloïn

$$C^{17}H^{15}Cl^{3}O^{7} + 3H^{2}O.$$

Es ist leichter löslich, als das entsprechende Tribromaloïn; krystallisirt in langen, seideglänzenden, gelben Nadeln und giebt bei Behandlung mit Salpetersäure und Silbernitrat Oxalsäure und Pikrinsäure, aber keine Chrysaminsäure, während Aloïn in solchem Falle neben den erstgenannten Säuren eine reiche Ausbeute an Chrysaminsäure liefert.

Die Reactionen des Aloïns sowohl, als auch seiner Brom- und Chlorabkömmlinge besitzen grosse Analogie mit denen des Orçins. (*Berichte d. deutsch-chem. Gesellsch. zu Berlin, vom 26. 2. 72; Nr. 3, S. 118.*). *H. L.*

Pentachlororçin und Pentachlorresorçin.

Nach Stenhouse werden 2 Theile Orçin mit 4 Theilen chlorsauren Kali gemengt, nachdem vorher das Orçin in 7 Thle. Salzsäure gelöst worden, und das Gemenge in 35 Th. Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht eingetragen. Das Pentachlororçin $= C^{7}H^{3}Cl^{5}O^{2}$ krystallisirt aus CS^{2} in grossen, farblosen Prismen, die bei 125° C. schmelzen. Beim Behandeln von Resorçin mit $KClO^{3}$, und HCl bildet sich Pentachlorresorçin $= C^{6}HCl^{5}O^{2}$. Es bildet farblose Prismen oder Täfelchen, die bei 92°,5 schmelzen.

Auch ein Pentabromorçin = $C^7H^3Br^5O^2$ lässt sich darstellen (durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Orçin). (*Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin vom 25. 3. 72. Nr. 5. S. 225.*). *H. L.*

Alorçinsäure.

Bei Darstellung von Orçin aus einer grösseren Menge Aloë nach dem Verfahren von Hlasiwetz fand P. Weselsky, dass neben dem Orçin und der Paraoxybenzoësäure, den Hauptproducten der Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Aloë, noch ein drittes Product, wenn auch in viel geringerer Menge als die beiden ersteren entsteht. Es befindet sich in der Mutterlauge der Paraoxybenzoësäure und stellt eine bisher unbekannte Säure dar, die in naher Behiehung zum Orçin steht und wegen ihrer Isomerie mit einer Anzahl bekannter Säuren ein gewisses Interesse bietet. Weselsky nennt diese gut krystallinische Säure, die sich auch durch charakteristische Reactionen auszeichnete

Alorçinsäure. Sie bildet feine, spröde, der Gallussäure ähnliche Nadeln, ist in kaltem Wasser schwerlöslich, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether.

Bei trockner Destillation entsteht das gleichfalls krystallinische Anhydrid dieser Säure. Ihre durch die krystalisirten Salze des Kalks, Baryts und Kupfers controlirte Formel ist $C^9H^{10}O^3$. Erhitzt, verbreitet sie einen cumarinähnlichen Geruch. Ihre wässrige Lösung wird von Fe^2Cl^3 nicht gefärbt. Macht man sie durch irgend eine Basis alkalisch, so färbt sie sich nach und nach kirschroth. Unterchlorigsaure Alkalien bewirken eine prächtige, purpurrothe, durch einen Ueberschuss des Reagenzes verschwindende Färbung.

Sie wird nicht gefällt von Bleizuckerlösung; Bleiessig giebt einen weissen Niederschlag, der an der Luft roth wird.

Sie reducirt beim Erwärmen eine Trommer'sche Kupferlösung. Am meisten Aufschluss über die Natur dieser Säure giebt ihr Verhalten gegen schmelzendes Aetzkali; sie zersetzt sich dabei in Orçin und Essigsäure nach der Gleichung:

$$C^9H^{10}O^3 + H^2O = C^7H^8O^2 + C^2H^4O^2.$$

Die Alorçinsäure ist isomer mit dem Monoacetylorçin. Die Alorçinsäure steht in nächster Beziehung zur Everninsäure.

Diese letztere ist (nach Schorlemmer's Lehrb., 460) =

$$C^6H^2\begin{cases} OH \\ O,CH^3 \\ CH^3 \\ COOH \end{cases}$$

während die Alorcinsäure geschrieben werden kann

$$= C^6H^2\begin{cases} OH \\ CH^3 \\ CH^3 \\ COOH. \end{cases}$$

(*Wien, Laboratorium d. Prof. Hlasiwetz. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin vom 25. März 1872, Nr. 5. S. 168—169.*) *H. L.*

Ueber die Einwirkung schmelzender Aetzalkalien auf Braunkohlen

haben L. Schinnerer und T. Morawski im Laboratorium des Prof. Dr. A. Bauer in Wien Versuche angestellt.

Es ist bekannt, dass durch Einwirkung schmelzenden Alkalis auf Cellulose Oxalsäure entsteht. Millon hat gezeigt, dass durch schmelzendes Aetzkali oder Aetznatron aus Holzkohle Huminsubstanzen gebildet werden.

Schinnerer und Morawski liessen grössere Quantitäten von Traunthaler Kohle (200 Grm.) mit Aetznatron (600 Grm.) so lange schmelzen, bis die Wasserstoffentwickelung aufhörte, sättigten dann die braune Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelten die filtrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Aether aus und destillirten von dem Aetherauszug den Aether ab.

Im Kolben blieb eine braune Masse zurück, aus welcher nur auf grossen Umwegen Krystalle erhalten werden konnten. Sie suchten desshalb einen näheren Weg und fanden ihn in der Destillation der braunen Masse. Dabei erhielten sie ein weisses, krystallinisches Sublimat und ein gelbes Oel. Das Sublimat ergab sich nun durch sein Verhalten gegen Fe^2Cl^3 und Sodalösung als Brenzcatechin.

Die Elementaranalyse dieses Productes lieferte folgende Zahlen, die mit dem für Brenzcatechin berechneten sehr nahe übereinstimmen.

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C =	65,45 Proc.	65,50	65,38 Proc.
H =	5,45 „	5,85	5,79 „

Die ursprüngl. braune Masse zeigte ebenfalls deutlich die Reactionen des Brenzcatechin als einen sicheren Beweis, dass es als solches schon in der geschmolzenen Masse vorhanden war und sich nicht erst bei der Destillation bildete.

Um zu erfahren, aus welchem Theile der Kohle die Bildung des Brenzcatechins vor sich gehe, wurde Braunkohle mit Aether vollständig extrahirt und der unlösliche Theil auf die oben beschriebene Art mit Aetznatron behandelt; in der Schmelze konnte jetzt der Nachweis des Brenzcatechins nicht geliefert werden. Die Bildung desselben kommt daher dem bituminösen und im Aether löslichen Theile zu, was übrigens auch durch einen directen Versuch bewiesen wurde.

Es wurden nun eine Reihe von Kohlen auf dieselbe Art behandelt und nur bei Einwirkung der schmelzenden Alkalien auf junge Kohlen, welche noch deutliche Holzstructur zeigten, wie die Karbitzer Kohle und die Traunthaler Kohle, die Bildung von Brenzcatechin beobachtet.

Auf Steinkohlen reagirten die schmelzenden Alkalien gar nicht ein und bei Anwendung von Steierdorfer, Fünfkirchner, Grünbacher, Kirchberger Kohle und Kohle von Annathal wurde zwar eine Einwirkung, aber keine Bildung von Brenzkatechin beobachtet. (*Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin, v. 25. März 1872, Nr. 5, S. 185—186.*)

H. L.

Classification der ätherischen Oele nach Gladstone.

Die Gesammtresultate seiner Arbeiten über die flüchtigen Oele veranlassen Gladstone, dieselben in drei polymere Gruppen zu theilen, welche die allgemeinen Formeln:

I. $C^{10}H^{16}$. II. $C^{15}H^{24}$ und III. $C^{20}H^{32}$ besitzen.

Die erste Gruppe $C^{10}H^{16}$ umfasst die Mehrzahl der Oele, darunter das Terpenthinöl, Pomeranzenöl u. s. w.

Die zweite Gruppe $C^{15}H^{24}$ enthält Nelkenöl, Kalmus-, Cascarill-, Patschuli- und Cubebenöl; die 3. Gruppe $C^{20}H^{32}$ wird durch das Colophen vertreten.

Die 3 Gruppen sind durch ihre physikal. Eigenschaften wesentlich von einander unterschieden, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich wird.

Formel	$C^{10}H^{16}$	$C^{15}H^{24}$	$C^{20}H^{32}$
Dampfdichte	4,7	7,1	—
Specifisches Gewicht	0,846 — 0,880	0,904 — 0,927	0,939
Brechungsindex für A.	1,457 — 1,467	1,488 — 1,497	1,508
Dispersion	etwa 0,027	etwa 0,029	0,031
Siedepunkt	160—176° C.	249 — 260°	315° C.

Viele der flüchtigen Oele sind Mischungen eines Kohlenwasserstoffes mit einer sauerstoffhaltigen Verbindung; diese letztere Klasse von Körpern ist noch wenig untersucht.

Gladstone nennt die von ihm aus dem Oele der Citronenblätter und des Wermuths ausgeschiedenen Substanzen obiger Art Citronenöl und Absinthöl. Beide haben die Zusammensetzung $C^{10}H^{16}O$, doch differiren sie sehr bedeutend in ihren Refractions-Aequivalenten — das für Absinthöl ist 74,5, genau entsprechend der Formel $C^{10}H^{16}O$, während die Zahl für Citronenöl 79,5 ist; der bedeutende Unterschied zwischen den experimentellen und theoretischen Zahlen erinnert an die analoge Unregelmässigkeit in der grossen Phenylgruppe. (*Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin vom 12. Febr. 1872. Nr. 2. S. 60.*). *H. L.*

Vanillsäure.

Die weisse Substanz, welche die Vanille überzieht, besteht nach Carles aus einer neuen Säure, der Vanillsäure $C^8H^8O^3$, welche aus kochendem Wasser in langen, prismatischen Krystallen anschiesst. Sie schmilzt bei 80 bis 81 °C., ist sublimirbar und destillirt unter Zersetzung bei 290°. Aether, Chloroform und kochendes Wasser lösen sie leicht auf; Wasser von 15° löst nur 1,2 % derselben. Sie reducirt die Silber- und Eisenoxydsalze, neutralisirt die Basen und zersetzt die kohlens. Salze.

Alkalisalze lassen sich nicht darstellen, weil bei dem Versuche, sie zu gewinnen, die Säure sich verharzt. Das Magnesiasalz = $Mg(C^8H^7O^3)^2$.

Die Vanillsäure bildet mit Jod ein Substitutionsproduct = $C^8H^7JO^3$, welches bei 174° C. schmilzt; mit Brom eine bei 161° C. schmelzende gebromte Säure $C^8H^7BrO^3$.

Schmelzendes Kali verwandelt die Vanillsäure in die Oxyvanillsäure $C^8H^8O^4$, kleine prismatische bei 169° schmelzende Krystalle.

Mit HJ giebt die Vanillsäure bei 100° C. Jodmethyl und ein braunes Harz. (*Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, v. 25. März 1872, Nro. 5. S. 215—216.*). *H. L.*

Rainfarnsäure (Tanacetsäure) v. Frosini Merletta.

Man erhält diese Säure, indem man den Rückstand von der Destillation des flüchtigen Oels der Rainfarnblumen filtrirt, und zur Honigdicke abdampft, mit Kalk und Thierkohle eintrocknet und die Masse in Wasser aufnimmt. Nachdem die Lösung erst mit Salzsäure, dann mit Essigsäure übersättigt worden, krystallisirt die Säure aus, welche durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser gereinigt wird. Sie schmeckt scharf und bitter, löst sich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser, giebt krystallisirbare Salze und wirkt in denselben Dosen wurmtreibend, wie Santonin. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third. Ser. Part. XIX. Nr. LXXX bis LXXXIII. January 1872. p. 584.*). *Wp.*

Eine süsse Ausschwitzung (Miellée, Honigthau) auf der oberen Fläche der Blätter einer grossblättrigen Linde

wurde von Boussingault in den Tagen des 21. bis 30. Juli und 1. August 1869 gesammelt und einer optischen und chemischen Analyse unterworfen.

I. Die süsse Ausschwitzung, am 22. Juli gesammelt, bestand aus:

45,04 Proc.	Rohrzucker	48,86 %.	nach Abzug der miner. u. unbestimmt. Stoffe.
26,36 „	Invertzucker	28,59 „	
20,79 „	Dextrin	22,55 „	
5,43 „	mineralischen Stoffen	100,00.	
2,38 „	unbestimmten Stoffen.		
100,00.			

II. Die süsse Substanz, am 1. Aug. 1869 gesammelt, enthielt:

55,44 %	Rohrzucker
24,75 „	Invertzucker,
19,81 „	Dextrin.
100,00.	

Berthelot fand in der Manna vom Berge Sinai (Tamariskenmanna) 55 % Rohrzucker, 25 % Invertzucker und 20 % Dextrin.

Die Blätter des die süsse Ausschwitzung liefernden Lindenbaums gaben bei der Untersuchung 3,514 Proc. Rohrzucker und 0,852 Proc. Invertzucker. (Die Blätter gaben 0,34 Trockensubstanz.) Die gesunden Blätter einer nicht von der Ausschwitzung befallenen Linde (am 5. Aug. 1869 gesammelt) lieferten 1,915 Proc. Rohrzucker und 1,080 % Invertzucker.

Frische Blätter eines gesunden Lindenbaums, am 30. Sept. 1871 gesammelt, lieferten 3,514 % Rohrzucker und 0,852 % Invertzucker.

Auf 1 Quadratmeter Lindenblättern im Jahre 1869 wurden gefunden 26,71 Grm. süsse Ausschwitzung, darin 13,89 Grm. Rohrzucker, 7,21 Grm. Invertzucker und 5,61 Grm. Dextrin; hingegen in 1 Quadratmeter (= 101,5 Grm. gesunden Blättern eines Lindenbaums (im Jahre 1871) nur 4,43 Grm. süsse Substanzen, nemlich 3,57 Grm. Rohrzucker u. 0,86 Grm. Invertzucker, aber kein Dextrin. (*Annales d. chim. et d. phys. Janv. 1872; [IV] 25; 5—21.*).

Man vergleiche meine Angaben über den süssen, klebrigen Ueberzug der Lindenblätter (im Archiv d. Pharm. Juli 1861, [II], 117, 10.).

H. Ludwig.

Milchzucker als Bestandtheil eines Pflanzensaftes.

Wenn man nach Bouchardat den aus dem Safte der Zapodilla (Achras Sapota) erhaltenen Zucker mit siedendem Alkohol auszieht, so erhält man beim Erkalten eine krystallinische Substanz, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser sich

ganz wie Michzucker verhält. In der Mutterlauge findet sich Rohrzucker. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Part. XVIII. Nr. LXXV — LXXIX. Decbr. 1871. p. 446.*).
Wp.

Ueber den Gehalt der China cuprea
an Chinaalkaloïden

hat O. Hesse Mittheilungen gemacht. Die erste Probe von Rinde lieferte 1,33 und 1,28 Proc. Chininsulfat (auf die übrigen Alkaloïde wurde dabei nicht weiter Rücksicht genommen. Zwei spätere Proben aus verschiedenen Bezugsquellen ergaben den Gehalt an wasserfreien Alkaloïden, in Procenten ausgedrückt, wie folgt:

	I.	II.
Chinin	1,20	1,26
Conchinin	0,46	0,28
Cinchonin	0,22	0,24
Amorphe Basen	0,37	0,34
Summe d. Alkaloïde	2,25 %.	2,12 %.

Chinidin und Paricin haben sich bis jetzt in der China cuprea nicht vorgefunden. Hesse versteht unter Chinin reines Chinin, nicht etwa ein gewisses Aetherextract, wie es häufig in den Chinaanalysen anzutreffen ist. Würde diese Methode für China cuprea angewendet worden sein, so würde der (scheinbare) Chiningehalt derselben zu etwa 1,9 % sich ergeben haben, während er in Wirklichkeit nicht über 1,26 % beträgt. Die amorphen Basen sind in der China cuprea wirklich enthalten und nicht etwa im Laufe der Bestimmung in Folge eines mangelhaften Verfahrens erst entstanden. Diese amorphe Portion giebt auf Zusatz von Chlor und Ammoniak dieselbe grüne Färbung, wie Chinin und Conchinin und scheint mit „Chinoïdin“ identisch zu sein.

Die China cuprea giebt wegen ihres Gehaltes an Chinaalkaloïden die Grahe'sche (nicht Grahl'sche) Reaction (einen carminrothen Theer beim Erhitzen eines Stückchens der Rinde in einer horizontalgehaltenen, unten verschlossenen Glasröhre).

Das bläulichrothe Pulver der China cuprea giebt beim Uebergiessen mit Ammoniak einen purpurrothen Auszug, der weisses Filtrirpapier, wenn es mit demselben befeuchtet wird, unter dem Einflusse der Luft schön rosa färbt. Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen in der Lösung einen braunrothen, amorphen Niederschlag. Wird dieser beseitigt und das klare, gelbe Filtrat mit H^3N übersättigt, so entsteht anfangs nur eine violette Färbung, aber bald tritt Abscheidung von purpurnen, amorphen Flocken ein, welche ein Zersetzungsproduct der noch in Lösung befindlichen Gerbsäure sein mögen. Diese Gerbsäure, die sich schon im wässrigen Auszuge der Rinde vorfindet und sich mit Fe^2Cl^3 intensiv grün färbt, scheint somit von der Gerbsäure verschieden zu sein, die in den echten Chinarinden und in der China nova, der Rinde von Buena magnifolia vorkommt.

Kalkmilch giebt mit der Rinde eine intensiv dunkelgelbroth gefärbte Lösung, welche an der Luft allmählig eine rothe Kalkverbindung (Chinaroth-Kalk?) absetzt. Die davon getrennte klare Lösung liefert mit überschüssiger Essigsäure einen amorphen Niederschlag, welcher sich in Nichts von den Gallertsäuren zu unterscheiden scheint, wie man dieselben unter den gleichen Verhältnissen aus den ächten Chinarinden erhält.

In der von der Gallertsäure getrennten und mit Ammoniak neutralisirten Lösung giebt Bleiessig eine reichliche Fällung von basisch chinasaurem Bleioxyd, aus welcher die Säure mittelst HS abgeschieden und an der Entwickelung von Chinon beim Erhitzen mit MnO^2 und HO,SO^3 erkannt wurde. (*Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, vom 13. Nov. 1871; Nr. 15, S. 818—820.*).

Man vergleiche über China cuprea Prof. Flückiger's Mittheilung im letzten Märzheft d. Archivs. *H. L.*

Die Trennung und Bestimmung der verschiedenen Chinaalkaloïde nach de Vry.

Es handelt sich hierbei um Chinin, Cinchonidin, Cinchonin, Chinidin und das in Aether lösliche amorphe Alkaloïd. Die Trennung gründet sich auf folgende Thatsachen:

1) die grosse Löslichkeit des Chinins und amorphen Alkaloïds in Aether und die relative Unlöslichkeit der drei andern Alkaloïde in diesem Menstruum;

2) die grosse Löslichkeit des Jodsulfats des amorphen Alkaloïds und die schwache Löslichkeit des Chininjodsulfats (Herapathits) in Alkohol;

3) den grossen Unterschied in der Löslichkeit des weinsauren Cinchonidins, des weinsauren Chinidins, und weins. Cinchonins, von denen das erste in 1265 Thle. Wasser von 10°, das zweite in 35,6 Thle. von 16° und das dritte in 38,8 Thle. von 15° löslich ist und

4) den grossen Unterschied in der Löslichkeit des jodwasserstoffsauren Chinidins einerseits und des jodwasserstoffsauren Cinchonidins und Cinchonins in Wasser und Alkohol anderseits.

1 Thl. Jodwasserstoff-Chinidin erfordert 1250 Thle. Wasser von 15° oder 110 Thle. Alkohol.

1 Thl. Jodwasserstoff-Cinchonidin erfordert 110 Thle. Wasser von 15° oder 3 Thle. Alkohol.

1 Thl. Jodwasserstoff-Cinchonin erfordert 128 Thle. Wasser von 15° oder 3 Thle. Alkohol.

Das Verfahren ist folgendes: 5 Grm. der gemischten Alkaloïde werden mit 50 Grm. Aether unter öfterem Umschütteln bis zum folgenden Tage in Berührung gelassen. Man erhält dadurch eine Lösung von Chinin und amorpher Base in Aether und einen unlöslichen Rückstand von Cinchonidin, Cinchonin und Chinidin, den man abfiltrirt.

Von der ätherischen Lösung wird der Aether abdestillirt und der Rückstand in Alkohol gelöst mit $^1/_{20}$ Schwefelsäure. Dazu fügt man Jodtinctur, so lange ein Niederschlag entsteht. Bei wenig Chinin entsteht dieser Niederschlag erst nach 24 Stunden. Er wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier im Wasserbade getrocknet. Ein Theil entspricht 0,565 Chinin.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure gemischt, wodurch sich das jodwasserstoffsaure Salz des amorphen Alkaloïds wieder in das schwefelsaure Salz verwandelt. Man neutralisirt mit Natronlauge, entfernt durch Erhitzen im Wasserbade den Alkohol und schlägt mit Natronlauge das amorphe Alkaloïd nieder.

Der in Aether unlösliche Theil der Alkaloïde wird so weit neutralisirt, dass die Lösung schwach alkalisch bleibt, dann fügt man hinreichend weinsaures Natronkali zu,

um die schwefelsauren Salze in weinsaure zu verwandeln und setzt bei Seite. Das Cinchonidinsalz scheidet sich krystallinisch ab in Streifen auf der Glaswand beim Rühren mit einem Glasstabe, die andern Salze bleiben gelöst. Ein Theil des Niederschlags entspricht 0,804 Cinchonidin.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Jodkalium versetzt und heftig gerührt. Jodwasserstoffsaures Chinidin scheidet sich darauf als sandiges Pulver ab, ein Theil entsprechend 0,718 Chinidin. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Natronlauge gefällt und giebt das Cinchonin. (*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Part. XX. Nr. LXXXIV—LXXXVII. Febr. 1872. p. 642 ff.*).

Wp.

Bestimmung des Morphins im Opium nach Miller.

Diese Methode beruht auf der Zersetzung der Jodsäure durch das Morphin, Lösung des abgeschiedenen Jods in Schwefelkohlenstoff und Vergleichung der Farbe dieser Lösung mit der einer andern, die durch Zersetzung von Jodsäure mit einer Morphinlösung von bestimmtem Gehalt erhalten worden. Zur Ausführung dieser Methode das Folgende:

1) Man löst 1 Grn. Morphin in 50 Granmaass verdünnter Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser bis zu 1000 Maass.

2) Man erhitzt 100 Gran Jod und 100 Gran chlorsaures Kali mit einer Fluiddrachme starker Salpetersäure in zwei Unzen Wasser, bis alles Jod oxydirt ist, neutralisirt nahezu mit kohlensaurem Natron und zersetzt mit einem Uebermaass an Chlorbaryum. Der Niederschlag wird mit 1 Fluiddrachme starker Schwefelsäure und drei Unzen Wasser eine halbe Stunde gekocht, filtrirt und nach dem Erkalten auf sechs Unzen verdünnt.

3) Zwanzig Gran des feingepulverten trocknen Opium, werden mit 1 Gran Oxalsäure und $^1/_2$ Fluiddrachme Alkohol (spec. Gew. 0,838) in einem Fläschchen eine halbe Stunde lang im Wasserbade ausgekocht, dann abfiltrirt und mit $^1/_2$ Fluidunze heissem Alkohol gewaschen. Das Filtrat wird mit $^1/_2$ Unze Wasser gemischt, im Wasserbade auf $^1/_2$ Unze abgedampft und mit einer Unze kaltem Wasser gemischt. Nach 10 Minuten filtrirt man von dem ausgeschiedenen Harze

ab und wäscht mit etwas kaltem Wasser nach. Das Filtrat wird mit 10 Gran Kalkhydrat 2—3 Minuten gekocht, dann filtrirt man den Kalk ab und wäscht ihn mit heissem Wasser. Das Filtrat macht man mit Oxalsäure etwas sauer und dampft auf eine halbe Unze ab. Nach dem Abkühlen fügt man 12 Gran Aetzkali hinzu, lässt eine Viertelstunde stehen und filtrirt, den Niederschlag mit einer Drachme verdünnter Kalilauge auswaschend. Das Filtrat wird in zwei gleiche Theile getheilt, deren man einen in ein 1000 Gran Maass schüttet und mit 100 Gran Maass verdünnter Schwefelsäure und Wasser bis zur Marke versetzt. Schliesslich schüttelt man eine halbe Unze der Solution mit dem vierten Theil ihres Volums Schwefelkohlenstoff und filtrirt.

Von der Probesolution misst man 100 Gran-Maass ab und mischt sie in einer Proberöhre mit 100 Gran-Maass-Schwefelkohlenstoff und 50 Gran-Maass Jodsäuresolution und schüttelt eine halbe Minute lang. Die rothe Jodsolution sondert sich sofort ab. Mit 100 Gran Maass der obigen Morphinlösung von bestimmtem Gehalt wird die gleiche Operation vorgenommen und darnach die Farbe der beiden Lösungen verglichen, indem man die Röhren gegen eine weisse Wolke oder gegen ein auf das Fenster gelegtes Stück weisses Papier hält. Sind die Farben gleich, so enthält das Opium 10 Procent Morphin, sind sie ungleich, so fügt man zu der dunkleren Solution so viel Schwefelkohlenstoff, dass sie gleich erscheinen. Die Berechnung macht sich dann folgendermaassen.

Wenn v = dem Vol. der Standard-Solution in Gran-Maass; v' = dem Vol. der Probesolution,

so ist $\frac{v' \times 10}{v}$ = dem Procentgehalt des Opium an Morphin.

(*The Pharmac. Journ. and Transact. Third. Ser. Part XVIII. Nr. LXXV—LXXIX. Decbr. 1871. p. 465.*). *Wp.*

Darstellung von Ecbolin und Ergotin nach Wenzel.

Ein Pfund gepulvertes Mutterkorn wird vier Tage lang in einer gleichen Menge schwachen Weingeists macerirt, dann ausgepresst. Die Maceration wiederholt man mit 6 Unzen Weingeist und presst wieder aus. Die vereinten Flüssigkeiten werden durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt, um fettes

Oel abzuscheiden, dann auf 16 Unzen mit einer Unze Weinsäure versetzt und 24 Stunden zur Abscheidung von Weinstein bei Seite gestellt. Nachdem filtrirt worden, setzt man $1^1/_4$ Unze gelöschten Kalk und 3 Unzen Thierkohle zu und trocknet im Wasserbade ein. Der Rückstand wird mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen, bis man 24 Unzen Flüssigkeit erhalten hat, die durch Destillation auf 6 Unzen reducirt werden, worauf sich beim Abkühlen ein Antheil Mykose abscheidet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt, mit einem gleichen Volum Aether gemischt, einen weissen, flockigen Niederschlag von Ecbolin, welches, auf einem Filter gesammelt, nach dem Verdunsten des Aethers alsbald zerfliesst und braun wird. Es reagirt stark alkalisch nnd fällt Molybdänphosphorsäure und Quecksilberchlorid.

Von der ätherischen Flüssigkeit, aus welcher das Ecbolin niedergeschlagen worden ist, wird der Aether abdestillirt, dann concentrirt man auf $1^1/_2$ Unzen und mischt mit dem doppelten Volum wasserfreien Aether, wodurch sich das Ergotin in halbflüssigem Zustande abscheidet. In Wasser gelöst, lässt es sich durch Molybdänphosphorsäure und Tannin, nicht aber durch Quecksilberchlorid fällen.

Dieser Process gründet sich auf die Löslichkeit der Mutterkornalkaloïde in Alkohol und deren Unlöslichkeit in Aether. Absoluter Alkohol ist anzuwenden wegen der grossen Hygroskopicität der Alkaloïde und der geringen Löslichkeit des Zuckers in diesem Lösungsmittel. Die Weinsäure dient zur Abscheidung der im Mutterkorn enthaltenen Kalisalze, das Kalkhydrat zur Entfernung von Trimethylamin und Bindung von Phosphorsäure, Ergotinsäure, Farbstoff und überschüssiger Weinsäure, so dass die Alkoholsolution schliesslich fast nur die reinen Alkaloïde enthält. (*The Pharmacist and Chem. Record. Vol. V. Nr. I. January 1872. p. 8.*). *Wp.*

Zur Analyse der Frauenmilch

lieferte A. Schukoffsky einen werthvollen Beitrag. Viele Methoden sind möglich und auch empfohlen worden, um Milch zu analysiren. Allein bei Untersuchung der Frauenmilch sind sie meistens ungenügend. Letztere macht mehr Mühe bei ihrer Analyse, als andere Milch. Lange Zeit hielt man die Frauenmilch für eine im chemischen Sinne der Milch der

Thiere ähnliche Flüssigkeit, welche sich von diesen nur durch die relative Menge ihrer Bestandtheile unterscheide. Aber die nähere Bekanntschaft mit der Frauenmilch bewies, dass das Caseïn derselben sich chemisch von dem Caseïn sämmtlicher Thiermilcharten unterscheidet, wie aus den Untersuchungen Biddert's zu ersehen ist (Untersuch. über d. chem. Unterschiede der Menschen- und Kuhmilch. Inaugural-Dissertation von Ph. Biddert, Giessen 1869). Aus denselben ergab sich, dass die Frauenmilch nicht, wie die Milch sämmtlicher Thiere, durch jedes Reagenz gerinnt. Diese Nichtgerinnbarkeit der Frauenmilch vereitelt sämmtl. Methoden, die zur Analyse anderer Milch angewandt werden. So z. B. ist es sehr leicht, vermöge der Methode von Hoppe-Seyler das Caseïn der Kuhmilch durch Kohlensäure zu bestimmen, sehr schwer hingegen bei der Frauenmilch. Kuhmilch gerinnt sogleich und gestaltet sich, sobald man auf bekannte Weise Essigsäure hinzufügt und Kohlensäure hindurchleitet, zu einer sehr gut filtrirbaren Flüssigkeit. Die Frauenmilch hingegen lässt keine Gerinnung zu, weder durch Hinzufügung von Essigsäure, noch durch Hindurchleiten von CO^2, und obgleich die damit behandelte Flüssigkeit sich anfangs filtriren lässt, so ist dennoch das Filtrat trübe, und wenn es auch binnen kurzer Zeit klarer wird, so erfolgt dies so zögernd, dass zur völligen Filtration 1 oder 2 Tage erforderlich sind.

In den „medic. chem. Untersuch." von Hoppe-Seyler (1867, 2. Heft. S. 272) ist eine andere Methode von Tolmatscheff für die Caseïn-Abscheidung aus der Frauenmilch vorgeschlagen worden, nemlich die der Uebersättigung der Milch mit Bittersalz. Allein auch durch diese Methode gelang es Schukoffsky nicht, einen guten Erfolg zu erzielen; ebenso schlug sie bei Biddert (a. a. O. S. 29), der von ihr Gebrauch machen wollte, fehl.

Auch für die Bestimmung der Milchfette giebt es viele, aber gleichfalls nicht zulängliche Methoden. Als die beste derselben wird die von Haidlen angenommen, welche darin besteht, dass man in ein bestimmtes Quantum Milch eine gewisse Menge von Gyps schüttet, die Mischung trocknen lässt, zerreibt und dann mit Aether behandelt. Jedoch auch diese Mischung giebt ihr Fett nicht vollständig an Aether ab, wie schon Biddert nachwies (a. a. O. S. 45). Uebrigens machte bereits Trommer auf die Unbequemlichkeit des Gypses zur Analyse der Milch aufmerksam (Trommer, die Prüfung der Kuhmilch, Berlin 1859, S. 4) und empfahl statt dessen den

Gebrauch von Marmor. Allein weder Gyps noch Marmor gaben Schukoffsky die Möglichkeit, die mikroskopischen Fettkügelchen von ihrer Caseïnhülle zu befreien, um dem Aether, der zur Lösung des Fettes dient, Zugang zu verschaffen. Desshalb ist zur Bestimmung des Fettes die Methode von Hoppe-Seyler vorzuziehen; sie besteht darin, dass man zu dem gegebenen Quantum Milch eine Aetzkalilösung hinzufügt, wodurch die Auflösung der Caseïnhüllen bezweckt wird und alsdann das dadurch blossgelegte Fett in dem hinzugefügten Aether aufgelöst, emporsteigend, die oberste Schicht der Flüssigkeit bildet, sodass es sehr leicht entfernt werden kann.

Ein Fehler dieser Methode besteht darin, dass das Aetzkali durch den Milchzucker eine bräunliche Färbung der Aether-Fettschicht bewirkt, in welcher nicht allein das Fett, sondern auch die durch Aetzkali gebildeten, farbigen Milchzuckerproducte suspendirt sind, was auf das Resultat der Analyse von üblem Einfluss ist; überdies bewirkt eine solche Aetzkalilösung eine Veränderung des Fettes selbst.

Wenn man die Einwirkung des Aethers auf Frauenmilch verfolgt, so bemerkt man, dass beim Durchrühren beider die Milch, falls sie frisch ist, sich nicht mit dem Aether vereinigt. Nur bei anhaltendem Durchrühren und bei Anwendung einer nicht frischen (bereits einige Tage alten) Milch erhält man eine homogene Flüssigkeit, die halbdurchsichtig, dick und frischgekochtem Stärkekleister ähnlich erscheint. Lässt man sie einige Tage stehen, so bilden sich darin 2 Schichten: eine obere, dicke, dem abgekühlten Stärkekleister ähnliche und eine untere, wässrige, opalisirend-durchsichtige. Bei längerem Stehen wird die obere Schicht immer geringer und dicker und die untere immer bedeutender und durchsichtiger. Giesst man zu der Mischung eine hinreichende Menge starken Weingeists (solchen von 90 bis 97 Vol. $^0/_0$), so gerinnt sie schnell und es entstehen in ihr weisse Flocken von geronnenem Caseïn, die sich am Boden des Gefässes absetzen, und das Fett schwimmt tropfenförmig, fettaugenartig, oben auf, oder ist bei fettarmer Milch ganz verschwunden.

In Folge dieses Verhaltens des Aether-Alkohols zur Frauenmilch machte Schukoffsky von letzteren zur Bestimmung des Fettgehaltes in dieser Milch Gebrauch. Er setzte zu 20 bis 25 CC. Milch 20 bis 25 CC. = 18 bis 20 Grm. Aether, durchrührte beide und vermengte mit 30 bis 35 CC. starkem Weingeist. Oder er bediente sich einer schon fertigen Mischung aus Aether und Alkohol und goss darein eine be-

stimmte Milchmenge. Als nun das Caseïn zur Gerinnung gelangte, liess er dieses Gemisch 10 bis 24 Stunden lang stehen. Alsdann hatte sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes Milchzucker in Form durchsichtiger, glänzender, gut geformter, kleiner Krystalle abgeschieden. Beim Filtriren blieben die Caseïnflocken und die Zuckerkrystalle auf dem Filter. Dieses wurde sorgfältig mit Aetheralkohol gewaschen, worauf das Caseïn im getrockneten Zustande pulverförmig, mehlähnlich erschien. Nun wurde vom Filtrate auf dem Wasserbade der Aether abdestillirt, der Rückstand in eine Glasschale gegeben, auf ein Wasserbad gestellt, um den Weingeist zu verdampfen, wobei Sieden und Aufbrausen vorsichtig vermieden werden müssen, um Verluste zu vermeiden.

Die vom Weingeist befreite Flüssigkeit zeigt einen specifischen, nicht widrigen Geruch.

Gleich darauf wurde die abgekühlte Flüssigkeit, wiederum mit Aether vermengt, in einen mit Hahn versehenen Glastrichter gebracht, wo sich das Fett, mit dem Aether verbunden, von der Flüssigkeit trennte und in ein vorher dazu tarirtes Bechergläschen gebracht werden konnte. Hier erfolgte nun die völlige Verdunstung des Aethers, worauf das im Bechergläschen hinterbliebene reine Fett in einem Luftbade bei 100° C. getrocknet wurde. So konnte schliesslich die in der behandelten Milch eingeschlossene Fettmenge genau bestimmt werden (*Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin vom 26. Febr. 1872, Nro. 3, S. 75—77.*). *H. L.*

II. Botanik und Pharmacognosie.

Ueber die Stammpflanze der Flores Cinae levantici

sind von Prof. Dr. Willkomm in Dorpat in der Botanischen Zeitung genaue Untersuchungen veröffentlich worden, aus denen ich das Folgende hervorhebe.

Berg und Flückiger (Letzterer in seinem Lehrb. der Pharmakognosie d. Pflanzenreichs 1867, S. 545) gestehen, dass die Pflanze, welche den levantinischen Wurmsamen liefert, noch unbekannt sei. Berg brachte für diese noch zu entdeckende Pflanze den Namen Artemisia Cina in Vorschlag, einen Namen, den Pallas schon einer Steppenpflanze gab, ohne eine Beschreibung hinzuzufügen.

Es erregte nicht geringes Aufsehen unter den Botanikern, Aerzten und Pharmaceuten Dorpat's, als Prof. Alexander Petzholdt (Prof. an d. Dorpater Universität), welcher den vergangenen Frühling und Sommer auf Reisen in Turkestan zugebracht hatte, im Novbr. unter einer grossen Anzahl dort gesammelter Pflanzen, welche von ihm dem Dorpater botan. Garten geschenkt und Prof. Willkomm zur wissenschaftlichen Bearbeitung übergeben wurden, auch die wirkliche Stammpflanze der Flores Cinae levantici in einer beträchtl. Menge gut gesammelter Exemplare nach Dorpat mitbrachte.

Die Vergleichung der Calathien dieser Artemisia mit den jetzt über Nishnei-Nowgorod nach Europa gelangenden levantinischen Wurmsamen liess nicht den geringsten Zweifel über die Identität beider, wovon sich auch der Prof. d. Pharmacie u. Pharmakognosie, Dr. Dragendorff, der die Pflanze zuerst zu sehen bekam, sofort überzeugt hatte, wozu noch kommt, dass dieselbe nicht von Petzholdt selbst gefunden, sondern von Sammlern des „Wurmsamens,“ auf seinen Wunsch mit der Wurzel ausgerissen, ihm überbracht worden ist. Diese Exemplare sind in der Gegend der Stadt Turkestan gesammelt, wohin grosse Massen von Wurmsamen gebracht und von dort, in Säcke verpackt, nach Nishnei-Nowgorod zur grossen Messe verschickt werden.

Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass dieselbe Pflanze auch anderwärts in Turkestan, namentlich in dessen östlichem, ehemals zum chinesischen Reiche gehörenden Theile wächst. Deutet doch schon der uralte Name Semen Cinae, der auch Semen Sinae geschrieben wird, auf chines. Ursprung.

Die Stammpflanze der Flores Cinae levantici ist eine halbstrauchige Artemisia aus der Section Seriphidium und unstreitig verschiedenen Arten ders. nahe verwandt, jedoch von allen Arten verschieden und desshalb als eine besondere Art zu betrachten. Die Arten der Section Seriphidium sind dadurch ausgezeichnet, dass ihre Blüthenkörbchen ein nacktes Receptaculum und nur eingestaltige und zwar Zwitterblüthen besitzen. Ihr Receptaculum bildet keine convexe Scheibe, sondern eine stielartige Axe, an welcher in spiraliger Stellung die Hüllschuppen befestigt sind; die meist nur wenigen Blüthen sitzen in den Achseln der obersten Hüllschuppen, zwischen denen das Receptaculum mit nacktem Scheitel endet.

So ist es bei allen von Willkomm untersuchten Arten: Artemisia Cina Berg, A. pauciflora Stechm., A. Lercheana Stechm., A. monogyna Kit., A. Sieberi Bess., A. maritima L., A. gallica Lam., A. Herba alba Ass. u. A. Barrelieri Bess. Alle diese Arten stimmen ferner darin überein, dass sie Halbsträucher sind, welche eine Menge Blätterbüschel und Blüthenstengel entwickeln; dass sowohl die Blätter der Büschel als die unteren Stengelblätter doppelt und dreifach fiederschnittig sind; dass die kleinen, länglichen oder verkehrt eiförmig-kugeligen Blüthenkörbchen in rispig angeordnete Aehren gestellt sind, an deren Spindel sie sitzen und zwar gewöhnlich (bald einzeln, bald zu mehren) in der Achsel eines linearen, selten dreitheiligen Deckblättchens; dass die Schuppen des Hüllkelchs und die Corollen mit leicht ablösbaren blasigen Papillen mehr oder weniger besetzt sind, die einen harzigen, stark aromatischen Stoff, den Träger des wurmwidrigen Santonins, enthalten, und dass die Narben des Griffels sich erst sehr spät (um die Zeit des Aufblühens) differenziren, indem sie bis dahin einen keulen- oder kronenförmigen Körper auf der Spitze des dicken, kurzen Griffels bilden, welcher am Scheitel mit langen, fädigen Papillen besetzt ist. Wie bei allen Artemisien läuft das Connectiv der Antheren in einen 3eckigen Fortsatz aus und sind die Fächer des Staubbeutels sowohl nach aussen als nach innen, wo sie entspringen, mit einer so zarten Wandung versehen, dass (wenigstens bei der getrockneten Pflanze) die Pollenkörner durch die zarte Haut deutlich durchschimmern. Bei allen den genannten Arten sind die Harzpapillen in um so grösserer Menge vorhanden, je jünger das Calathium ist. Dies erklärt, dass junge Calathien der Cina wirksamer sind, als ältere, und wesshalb die Flores Cinae in so jugendlichem

Zustande gesammelt werden. Da nun bei keiner der genannten Arten jene Harzpapillen in so grosser Menge an und in den jugendlichen Calathien vorhanden sind, als bei der Stammpflanze der Flores Cinae levantici, so ist es erklärlich, warum gerade diese allen übrigen Sorten von Flores Cinae als wurmwidriges Mittel den Rang abgelaufen haben, wesshalb nur sie neuerdings und schon seit einer Reihe von Jahren von den Aerzten verwendet und zur Herstellung des Santonins benutzt werden.

Die turkestanische Pflanze unterscheidet sich nun von allen oben genannten Arten, unter denen ihr die durch einen grossen Theil des westlichen und inneren Mittelasiens verbreiteten Artem. Lercheana, A. pauciflora und monogyna am nächsten stehen, durch die gänzliche Kahlheit sowohl der mittleren und oberen Stengelblätter, wie überhaupt aller alten Blätter, als auch der Rispen-Aehrchen und Hüllkelche, deren Schuppen bei allen übrigen Arten am Rücken mehr oder weniger mit wolligen Haaren besetzt, bei manchen, z. B. bei A. Sieberi und ramosa, dickfilzig sind.

Die von Petzholdt mitgebrachten Exemplare haben äusserst junge Blüthenkörbchen. Nur durch mikroskop. Untersuchung war es möglich, die noch ganz unentwickelten Blüthen aufzufinden, welche in diesem jugendlichen Zustande über und über mit jenen Harzpapillen bedeckt, damit förmlich incrustirt sind, während gegen die Zeit des Aufblühens diese mittlerweile viel grösser gewordenen Papillen zwar immer noch viel reichlicher, als bei allen übrigen genannten Arten auf gleichem Entwickelungsstadium vorhanden, aber dennoch bereits zum grössten Theile verschwunden sind. Verschiedene Proben der Flores Cinae levantici, welche Willkomm zu Gebote standen, zeigten theils eben so junge, theils ältere Calathien in verschiedenen Entwickelungsstadien, wodurch es eben möglich wurde, die Identität der in den Handel kommenden Drogue mit den Calathien der turkestanischen Pflanze festzustellen. Selbst die ältesten Calathien der Drogue sind aber immer noch im geschlossenen Zustande und daher die Narben ihrer Blüthen noch nicht getrennt. Die Früchte sind selbstverständlich noch ganz unbekannt.

Die Stammpflanze der Flores Cinae levantici ist ein aufrechter Halbstrauch mit dickem, gewundenen, faserig rindigen Stock, aus welchem sich zahlreiche 3 bis 5 Decim. hohe Stengel oder Aeste erheben, die ungefähr bis zur Hälfte ihrer Länge vollkommen holzig, nach unten von der Dicke eines Rabenfederkiels und glänzend scherbengelb berindet, zugleich völlig kahl und glatt sind.

Etwa von der Mitte an entsenden diese Stengel zahlreiche, dünne, fadenförmige Zweige, welche einen sehr spitzen Winkel mit der Hauptaxe bilden und entweder von ihrer Mitte oder schon von ihrer Basis an zahlreiche Calathien in einfacher oder zusammengesetzter, immer aber sehr lockerer Aehre tragen. Diese je weiter nach oben, desto dichterstehenden Zweige bilden zusammen eine besenförmige Rispe, so dass jeder einzelne Stengel gleichsam einen kleinen Besen darstellt.

Die untersten Blätter sind nach Entwickelung der Calathien bereits verschwunden. Die unteren Stengelblätter, welche mit Einschluss des langen, dünnen Stiels 4 bis 6 Cm. Länge besitzen, zeigen im Umriss längliche Lamina, welche doppelt fiederschnittig und in lineale, ziemlich lange stumpfspitzige Zipfel von $^1/_3$ — $^1/_2$ Mm. Breite zerschnitten sind.

Diese Blätter sind von graugrüner Farbe, unter der Lupe betrachtet, mit einzelnen Spinnewebhärchen besetzt, sonst völlig kahl; sie scheinen im frischen Zustande gleich allen übrigen Blättern von dicklicher Beschaffenheit zu sein. Die Zipfel aller Blätter haben nemlich verdickte, umgerollte Ränder und auf der unteren Seite einen dicken Mittelnerv, auf der oberen Seite eine Längsfurchung.

Der Blattstiel erweitert sich am Grunde plötzlich in eine ziemlich breite, scherbengelbe Scheide, welche einen Theil des Stengels umgiebt. Alle Stengelblätter stehen einander ziemlich nahe, wesshalb bei der jungen Pflanze die Stengel dicht mit Blättern bedeckt sein müssen.

Aus den Achseln der Stengelblätter entspringen dichtbeblätterte Kurztriebe, deren ganz ähnlich geformte Blätter, je jünger sie sind, desto mehr mit einem grauweissen, dichten Filz bedeckt sind. Die mittleren, entsprechend kürzer gestielten und allmählig in einfach fiederschnittige Formen übergehenden Stengelblätter entwickeln in ihren Achseln ebenfalls Blätterbüschel, welche aber, wie auch diese Stengelblätter vollkommen kahl sind.

Die blüthentragenden Zweige sind am Grunde mit dreitheiligen, kurzgestielten Blättern, sonst nur mit ganz einfachen, linealen, sitzenden Floralblättern besetzt, welche sehr stumpf und kürzer sind, als die in ihren Achseln sitzenden, aufrechten Blüthenkörbchen. Letztere besitzen gegen die Blüthezeit hin 3 MM. Länge, eine längliche Form und bestehen aus etwa 12 locker zusammenschliessenden, sehr stumpfen, concaven Hüllschuppen mit breitem, durchsichtig scariösen Rande und grünem Mittelstreif, welcher auf beiden Flächen mit zahlreichen, dichtstehenden Harzpapillen besetzt

ist, besonders bei den oberen Schuppen, in deren Achseln die 3 bis 6 Blüthen meist paarweise stehen. Die untersten Schuppen sind eiförmig-elliptisch, die obersten, dreimal längeren linear-länglich und am oberen Rande mit einigen Cilien besetzt, sonst, wie alle Schuppen, gänzlich kahl und glänzend glatt. Ihr scariöser Rand zeigt unter dem Mikroskop eine äusserst zierliche Bildung.

Die Blüthen haben gegen die Zeit des Aufblühens eine Länge von 1 bis 1,4 MM. Ihr verkehrt eiförmiger, etwas zusammengedrückter Fruchtknoten ist kaum $^1/_4$ so lang, wie die verkehrtkegelförmige Blumenkrone, deren stumpf dreieckige Zipfel, wie auch die Basis der Röhre, mit zahlreichen Harzpapillen bestreut sind, die jedoch eine geringere Grösse besitzen als diejenigen der Hüllschuppen. Von einem Kelchrande ist, wie auch bei den übrigen Seriphidien, keine Spur zu bemerken. Die Zipfel der Blumenkrone entsprechen in ihrer Länge bloss $^1/_4$ der Corollenlänge. Die Staubgefässe sind kurz gestielt und überragen um ein Beträchtliches den keulenförmigen Narbenkörper; der kurze, walzige Griffel aber ist mit einer Hülle von äusserst zartwandigen, blasigen, durchsichtigen Zellen umgeben, welche später jedenfalls verschwindet.

Die der turkestanischen Pflanze am nächsten stehenden Artemisien, von denen A. Lercheana ihr habituell am ähnlichsten sieht, unterscheiden sich von ihr durch folgende Merkmale: Art. Lercheana Stechm. hat längere und schmälere Calathien mit dicht angedrückten, weniger concaven Schuppen, ein längliches Ovarium von $^1/_6$ der Corollenlänge und breitere und längere Blumenkronenzipfel, deren Länge den 3. Theil der Gesammtlänge der hier mehr trichterförmigen Corolle entspricht. Die ganze Pflanze ist mit einem weisslichen Filz bekleidet, mit Ausnahme der zuletzt kahlen Calathien. Lerche fand sie zuerst bei Astrachan am Wolgaufer und Gmelin beschrieb sie ziemlich gut.

Art. pauciflora Stechm. unterscheidet sich durch den alle Theile bedeckenden, weissgrauen Filz, durch die länglich-linealen, sehr stumpfen und kurzen Zipfel der unteren Blätter, durch die abstehenden, einen pyramidalen Corymbus bildenden Zweige, durch die dichtweichhaarigen Hüllschuppen der Calathien und durch die trichterförmige Corolle, die längeren Filamente und den keulenförmig verdickten Griffel.

Art. monogyna Kit. hat ebenfalls weissgraufilzige Blätter, Stengel, Aeste und Floralblätter und weichhaarige Hüllschuppen und ist ausserdem durch längere lineal-lancettför-

mige, stachel-spitzige Blattzipfel, beträchtl. längere Filamente und Connectivanhänge und einen ebenfalls keulenförmigen Griffel von der Stammpflanze der Cina unterschieden.

Art. Vahliana Kost. (A. Contra Vahl), welche so lange für die Stammpflanze des ächten Wurmsamens gehalten wurde, unterscheidet sich von dieser durch längere, eiförmige, gebüschelte Calathien mit spinnewebhaarigen, nur zuletzt kahlen Hüllschuppen, durch die filzigen Stengel und kleine handförmig-fiederschnittige Blätter.

Art. Lessingiana Bess. hat einfach fiederschnittige Blätter, fiedertheilige Floralblätter (mit Ausnahme der obersten), eine „panicula supradecomposita patula“ und zottige Hüllschuppen. Auch sind die meisten Floralblätter länger, als das Köpfchen.

Art. Barrelieri (in Südspanien) steht bezüglich des Baues der Calathien und der Blätter der Stammpflanze der Cina am nächsten, so dass es sehr schwer, wenn nicht unmöglich sein dürfte, von beiden Arten gesammelte Köpfchen von gleichem Entwickelungsstadium zu unterscheiden. Allein die spanische Pflanze ist durch die Form der Blätter, die ausgebreitet ästige, breitpyramidale Inflorescenz und dadurch, dass jedes einzelne Blüthenkörbchen am Grunde von einer Anzahl kleiner, linealer Bracteolen umgeben ist, wie durch den ganzen Habitus von unserer Pflanze himmelweit verschieden.

Willkomm schlägt vor, die Stammpflanze der Cina unter dem Namen Artemisia-Cina Berg als eigene Art zu betrachten und fügt zum Schluss noch folgende lateinische Diagnose ders. bei: Artemisia Cina Berg (et Willkomm). Suffruticosa, caudice crasso tortuoso, caulibus multis basi lignosis 3—5 Dm. longis basi foliosis, inde a medio ramulos permultos floriferos erecto-patulos paniculam scopaeformem formantes edentibus; foliis basilaribus inferioribusque longe petiolatis bipinnatisectis arachnoideo-villosulis, mediis pinnatisectis floralibusque integris glaberrimis, segmentis omnium linearibus obtusis cartilagineo-mucronulatis, crassiusculis, margine revolutis et nervo medio crasso instructis; foliis basilaribus inferioribusque turiones-foliosos incano-tomentosos, superioribus foliorum fasciculos glabros ex axilla edentibus; calathiis numerosis secus ramulos laxe spicato-glomeratis v. simpliciter spicatis, sessilibus erectis, versus anthesin 3 MM. l., oblongis, squamis glaberrimis, circ. 12 oblongo-linearibus obtusissimis valde concavis laxe imbricatis, late scarioso-marginatis, dorso vitta viridi in utraque pagina densissime glanduloso papillosa notatis; floribus 3—6 in squama-

rum summarum axilla sessilibus, per paria dispositis, ovario obovato vix quartam corollae obconicae partem longitudine aequante, dentibus corollae obtusis triangularibus tubo quadruplo brevioribus extus papillis resinosis crebris obsitis. (*Botanische Zeitung, 1. März 1872, Nro. 9, S. 129—138.*).

H. L.

III. Droguenbericht.

Notizen über Chinacultur, China-Alkaloïde, Atropin, Belladonnin, Hyoscyamin, fossiles Kautschuk, Gutta Balata, Scammonium und Zincum sulfocarbolicum.

(Aus Gehe's Droguenbericht vom Monat April 1872.)

H. L.

Ueber das **Gedeihen und die Fortschritte der neuen Culturen der Chinabäume in Britisch- und Holländisch-Indien** liegen günstige Berichte vor. Auch die Britisch-Indische Regierung hat neuerlich durch einen dazu angestellten Chemiker, Mr. Broughton, vergleichende Untersuchungen über Alcaloidgehalt der in den Arten verschiedenen dortigen China-Cultur anstellen lassen, und dabei hat sich herausgestellt, dass die unter dem Südamerikanischen Himmel das meiste Chinin producirende Cinchona succirubra, deren Rinden desshalb die höchsten Preise, bis zu 3 Thlr. pro Pfd. erzielten, sich in Indien zwar auch noch quantitativ reich an Alcaloïden zeigte, dass aber unter ihrem Gehalte an Chinasalzen nicht mehr das werthvollste, das Chinin, vorherrschend blieb, so dass sie minder reich an Chinin und dafür stärker cinchonidinhaltig, also qualitativ geringer wurden, ja dass sich successive sogar ihr Cinchonidingehalt im Verlaufe der Zeit im Producte der späteren Jahre auf Unkosten des Chinins vermehrte, so dass z. B. bei dem Producte der Indischen Culturen schon 1868 2,21%, 1871 nur 1,15% durchschnittlicher Chiningehalt constatirt wurde, während deren Cinchonidingehalt noch über Verhältniss zugenommen hatte. Man wird sich desshalb nunmehr der Cultur der Varietäten der Cinchona officinalis zuwenden, wie dies auch die Holländische Regierung auf Java gethan hat, um dem zunehmenden Mangel an schöner Loxa und Calisaya Abhülfe zu schaffen. Ebenso hat man in dem herrlichen Thale von Ootacamund, der grossen Versuchsstation des Indischen Gouvernements, die Pitayo-Bäume in grossem Massstabe cultivirt; diese geben bekanntlich das hauptsächliche Material an Fabrik-Rinden ab und enthalten neben Chinin das nicht viel minder werthe Chinidin. Ausserdem empfiehlt Mr. J. Eliot Howard in dem von ihm erstatteten Berichte an die Regierung vom 16. Januar a. c. auch die Cultur der besonders Cinchonin liefernden Species von Cinchona nitida, C. micrantha und C. Peruviana, weil der Verbrauch dieses Alcaloïds, nemlich des Cinchonin's, im Zunehmen begriffen ist. Was die Befürchtung der Ueberproduction und Ueberführung der Märkte anlangt, so sagt schon der Bericht der Regierung, dass die Culturdistricte climatisch sehr begrenzt sind, und Mr. Howard fügt dem hinzu, dass besonders wirklich gute Rinden bei dem hohen therapeutischen Werthe des Mittels stets nur auf den Preis der darauf verwendeten Arbeit kommen würden. Ueberdies sei Indien gegen Südamerika im Vortheile durch bessere

und billigere Transportwege von den Productionsstellen zu den resp. Hafenplätzen. Ueber die Erfolge der oben auch erwähnten China-Cultur auf Java gestattet der Umstand günstige Schlüsse, dass aus dieser Cultur ein grösserer Anfang von Ablieferungen bereits gemacht ist, insofern in Amsterdam zum 14. März d. J. von der Niederländischen Handels-Maatchappy eine Auction von 104 Colli Java-Chinarinde anberaumt war, welche aus 38 Kisten und 17 Packen Cinchona Pahudiana, 10 Kisten C. Hasskarliana, 27 Kisten und 6 Packen C. Calisaya, 2 Kisten und 2 Packen C. officinalis und 2 Packen C. succirubra bestanden und von fünf verschiedenen Schiffen zugeführt waren. Ueber den Ablauf dieser Auction ist zu berichten, dass Pahudiana und Calisaya à fl. 1. 60. pr. $^1/_2$ Ko. und die Hasskarliana à fl. 1. 93. pr. $^1/_2$ Ko. erste Kosten abgegangen sind. Der Einladung, selbst nach Amsterdam zu kommen und persönlich die Waare vor der Auction zu inspiciren, vermochten wir nicht nachzukommen, haben uns aber doch bei den Ankäufen betheiligt, so dass wir auch diese Rinden anzubieten vermögen. Hierbei ist die Einführung der botanischen Bezeichnungen bei den Handelssorten als im Allgemeinen nachahmungswerth zu begrüssen.

Chinidinum sulfuricum. Die Sorte A unserer Liste ist das schwefelsaure Salz des Chinidin (Pasteur), d. i. mit Chlorwasser und Ammoniak Thalleiochin gebend, und von einem specifischen Drehungsvermögen von circa + 250° rechts, während die Sorte B wiederum das Sulfat vom Cinchonidin (Pasteur) ist, das sich bekanntlich mit Chlorwasser und Ammoniak nicht grün färbt und die Ebene des polarisirten Lichtstrahles — 152° nach links ablenkt. Die bereits früher von uns hervorgehobene Thatsache, dass aus vom Britisch-Indischen Gouvernement angestellten therapeutischen Versuchen mit den China-Alkaloïden in Fieberdistricten Indiens sich das Resultat herausgestellt habe, dass diese sämmtlichen China-Alkaloïde fiebervertreibend, nur verschieden kräftig wirken, wird jetzt in dem, bereits oben bei Cortices chinae erwähnten Berichte des Chemikers Mr. Broughton dahin präcisirt, dass, während von Chinin 3 Theile, von Chinidin 5 Theile, von Cinchonidin und von Cinchonin 7 Theile zu gleicher Wirkung nöthig sind.

Atropinum. Grosse Kostspieligkeit und ungewöhnliche Unausgiebigkeit der als Material dienenden Belladonnapflanze, sowie stark vermehrte Anwendung in der Medicin, haben dieses wichtige Heilmittel wesentlich im Preise gesteigert. In England etablirte sich schon seit längerer Zeit ein Preis von 100 sh. pro oz. = 600 Thlr. pro $^1/_2$ Ko., wogegen unsere Engros-Notirung noch nicht drei Viertheile hiervon austrug. Zu den gestiegenen Preisen räumte sich unsere Winterproduction stets in dem Maasse auf, wie sie fertig wurde. Beide von uns dargestellten couranten Qualitäten, Atropinum purum und Atropinum sulfuricum, zeichnen sich durch Reinheit, weisse Farbe und grosse Voluminosität aus. Auch von Belladonninum, dem uncrystallinischen Alkaloïd der Tollkirschwurzel, haben wir das schwefelsaure Salz in Form eines schwerflüssigen, braunen Körpers dargesellt, und können auf Grund der Beobachtungen unseres betreffenden Chemikers hinzufügen, dass die Wirkung desselben im Auge genau von derselben Empfindung begleitet ist, welche unter gleichen Umständen Atropinum sulfuricum erzeugt, wogegen von einem Schmerz, wie gewisse Atropinpräparate solche nach früheren Angaben veranlasst haben sollen, hierbei nicht die Rede sein könne. Bei dem Mangel an Atropin dürfte daher das Belladonnin, wovon circa der zehnte Theil vom Atropin erhalten wird, Beachtung verdienen, um so mehr, als die Wurzelgrabung alljährlich schwieriger, die von uns veranlasste Sammlung der Beeren und Samen aber nicht wohl

fortzusetzen sein wird, weil der die Hände der Sammler berührende Saft überreifer Beeren Vergiftungserscheinungen hervorrief. Vielleicht gelingt es auch, dafür Atropinmaterial durch in Indien gewachsene Wurzeln zu erlangen, wozu wir den Samen einem Ostindischen Freunde, der dort dieser Cultur sich unterziehen will, übersandten. Wir erinnern ferner, dass auch das Hyoscyamin und das Daturin Ersatz für das Atropin bieten. Eine medicinische Autorität, Dr. med. Th. Chalybaeus in Dresden, hat Versuche mit Belladonnin und Hyoscyamin angestellt und über die mit diesen Heilmitteln erzielten Erfolge soeben, wie folgt, sich geäussert: „Ich habe die Präparate, welche Sie mir aus der Fabrik von Gehe & Co. übergaben, Belladonninum, Belladonninum sulfuricum und Hyoscyaminum sämmtlich in Lösung von 1 : 100 in der hiesigen Neustädter Poliklinik in Anwendung gebracht und zwar als Einträuflung ins Auge. Alle drei Präparate bewirken, ganz analog dem Atropin, eine Erweiterung der Pupille; die Wirkung tritt nach circa fünf Minuten ein und ist bei gesunden Augen noch nach zwei Tagen bemerkbar. Unangenehme und schmerzhafte Nebenwirkungen waren nicht vorhanden. Die Mittel sind demnach sehr wohl als Mydriatica verwendbar. Dresden, März 1872. Dr. med. Th. Chalybaeus."

Hyoscyaminum theilt, wie bereits unter „Atropin" berichtet, nach medicinischen Autoritäten mit dem Atropin, Belladonnin, Daturin vollständig die pupillenerweiternde Kraft. Nur muss dasselbe in eben solcher Reinheit, wie das Atropin, gearbeitet und von jenem in den unteren Stufen ihm anhängenden, uncrystallinischen Alkaloïd völlig befreit sein, welches in seinem Ansehen dem Belladonnin ähnelt. Hyoscyamus niger giebt freilich eine geringe Ausbeute an Hyoscyamin, die noch weit hinter der von Atropin und Daturin erlangten zurückbleibt; doch bietet er damit immer noch ein nützliches Substitut für das immer seltener und theurer werdende Atropin.

Gutta Balata. Dasselbe besitzt im Wesentlichen dieselben Eigenschaften wie Gutta percha, mit grosser Zähigkeit bei etwas minderer Elasticität, dabei ist es nicht in Klumpen, sondern in Tafeln, ähnlich den Korkholzplatten. Auch davon haben wir ein kleines Quantum depurirt und albificirt, welches sich zur versuchsweisen Anwendung empfiehlt und noch weisser von Farbe ist wie das Gutta percha alba.

Fossiles Kautschuk. Von Interesse dürfte die Mittheilung sein, welche Mr. John R. Jackson, Curator der Museen in Kew soeben gemacht hat. Dieselbe stellt in Aussicht, dass mit dem, den lebenden Bäumen entflossenen Kautschuk noch ein, nach den ersten Angaben mineralisch fossiler Kautschuk, muthmaasslich aber natürlich gewachsener, unter dem Namen Coorongit-Kautschuk in Mitbewerbung treten könne. Seit 1866 wurde in Südaustralien in dem Coorong genannten Districte ein eigenthümlicher Stoff in einige (Englische) Meilen langen, zum Theil über einander, an Abhängen an der Oberfläche des Bodens gelegenen, einen Fuss mächtigen Schichten entdeckt, von dem es schon an Ort und Stelle bald zweifelhaft wurde, ob er mineralischen oder vegetabilischen Ursprungs sei. In Farbe und Ansehen gewissen Kautschuk-Sorten gleichend, theilt er bis zu einem gewissen Grade dessen Elasticität, und verbrennt wie dieser, doch ohne Geruchentwickelung. Nach Dr. Bernay's Analyse ist derselbe reich an Wasserstoff und besteht aus:

97,190	flüchtiger Substanz,
1,005	festem Kohlenstoff,
1,790	Asche,
0,015	Verlust.
100,000,	

oder auch aus: 64,29 C und 11,23 H. Nach Mr. George Francis Beschreibung gleicht Erscheinung und Farbe dieser Substanz dem Kautschuk oder kaltem, festgelatinösen Leim mit grobem, käseartigen Bruche. Die Masse zeigt Elasticität beim Drucke, ist weich dehnbar, lässt sich leicht schneiden und klebt, ohne die Haut zu beschmutzen. Der Geruch ist schwach, zwischen vegetabilischem und animalischen Oele innestehend, ähnlich dem des Kautschuks. Sie brennt gleich einer Kerze mit Rauch, schmilzt in der Flamme, hat ein specifisches Gewicht von 0,982 bis 0,990 und nimmt Wasser an, ohne sich in demselben zu lösen; durchscheinend in dünnen Schnitten, zeigt sie unter dem Mikroskop Körnchen- und Zellenstructur, durchzogen mit Fasern gleich denen abgestorbener Schwämme. Der Coorongit stellt sich somit als ein organisches Zellgewebe in der Form gewisser Schwämme, z. B. der Essigpflanze, dar, und kann als nicht amorph weder Asphalt, noch Elaterit (elastisches Bitumen oder mineralischer Kautschuk) sein. Er gab auch noch zu der Vermuthung Anlass, dass er der Vegetation einer alten Formation angehöre, und dass er vielleicht durch Mineralisation, Hitze und Druck zu einem harzreicheren Bitumen in dünnen Schichtenlagen gestaltet worden sein könne. Andererseits war wieder dabei als auffällig bemerkt worden die Abwesenheit aller sich fortsetzenden Zellen und Pflanzenstructuren in den anscheinend organischen Geweberesten, sowie dass gewisse Infusorien, Diatomeen (Naviculae etc.) darin eingesprengt sich zeigten. Es bedienten die Bergleute sich dieses Stoffes auch schon unmittelbar zu Fackeln. Mit dieser hier nicht weiter zu erstreckenden Notiz wünschen wir nur die Aufmerksamkeit auf dieses vielversprechende zweite Kautschuk und dessen gewerbliche Erprobung zu richten und müssen dessen Bewähr dahin gestellt sein lassen, uns Anzeige vorbehaltend, sobald wir mit Proben werden dienen können.

Scammonium halten wir dem alten Gebrauche gemäss in zwei Qualitäten, wovon die Prima-Qualität, die sogenannte Aleppo-Sorte, von einem durchschnittlichen Gehalte von 50 % Scammonin, somit besser als die übliche Handelswaare. Vortheilhafter bleibt indess immer, die Resina scammonii e radice pura, sowie das weisse, pulverförmige Scammonin anzuwenden. Diese aus bezogenen Syrischen Scammonium-Wurzeln hier kunstgerecht gearbeiteten Präparate stehen in Güte und Zuverlässigkeit weit über der primitiven Syrischen Bauernwaare, können aber im Aeusseren der letzteren schon desswegen nicht völlig gleichen, weil sie deren bis zu 60 und 90 % ansteigende Unreinigkeiten nicht führen. Wir erwähnen dies für solche Consumenten, die noch immer glauben, an den altherkömmlichen Syrischen und Türkischen Façons unbedingt festhalten zu müssen.

Zincum sulfo-carbolicum scheint seine Rolle ausgespielt zu haben, nachdem sich herausgestellt, dass auf seinen Lösungen Schimmelbildung statthaben kann, dass mithin die antivitale Kraft der Carbolsäure in dieser Verbindung aufgehoben ist.

C. Literatur und Kritik.

Grundriss der Arzneimittellehre von Dr. C. Kolb. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Braunschweig, 1872. Schmal Octav. Verlag von Friedrich Wreden. 380 S.

Verf. hat seit einer längeren Reihe von Jahren unter dem Collectivtitel „Medicinische Repetitorien und Examinatorien" Grundrisse der verschiedenen medicinischen Disciplinen herausgegeben (der Umschlag führt 7 bereits erschienene auf); darunter befindet sich auch die Arzneimittellehre, die nach dem Vorworte zuerst 1857 erschien, und nun in zweiter Auflage, zum Theil umgearbeitet und vervollständigt, vorliegt. Selbstverständlich sind diese Repetitorien wesentlich für Studirende der Medicin bestimmt, die daher auch im Texte dieses Grundrisses der Arzneimittellehre wiederholt als junge Freunde angeredet werden. In solcher Stellung des Autors zum Publikum darf dann wohl eine Entschuldigung für gelegentlich vorkommende burschikose Aeusserungen gefunden werden, wie z. B. S. 99: Salpeter ist fast das tägliche Bród aus der lateinischen Küche und figurirt auf den meisten Speisezetteln, resp. Recepten, obschon sein Ruf als sogen. Antiphlogisticum in der Lungenentzündung durch die Vergleichung mit anderartigen Behandlungsweisen eine gewaltige Schlappe erlitten hat.

Dagegen wird den Autor ein wohlverdienter Tadel darüber treffen, dass er durch gesuchte oder gezierte ausländische Termini bequem deutsche Ausdrücke verdrängt, wie etwa in folgenden Beispielen: die Heilmittellehre, die übrigens ein so umfangreiches Terrain beherrscht (S. 1); — Stimmen, welche die veröffentlichten Erfahrungen (über ein Heilmittel) dementiren (S. 3); — das Fact der Heilung genügt (S. 5), oder: das Fact muss in seinen Folgen beurtheilt werden (S. 53); — grosse Dosen Brechweinstein wurden bei Irren wie gewöhnliche Nahrung digestirt (weder lateinisch, noch französisch!) und sind desshalb auch wohl als Test des Wahnsinns vorgeschlagen (S. 52). Hinsichtlich des letzgenannten Terminus möchte Verf. sich vielleicht auf Oesterlen berufen, dessen Handbuch der Heilmittellehre er ja wesentlich seiner Zusammenstellung zu Grunde gelegt hat, indem dort ein Anhang beigefügt ist mit der Ueberschrift: Zusammenstellung chemischer Testmittel und Reagentien. Oesterlen hält aber aufs bestimmteste daran fest, dass das in neuer Zeit aus dem Englischen überkommene Wort der chemischen Terminologie, und nur dieser, angehört.

Dieses Haschen nach Fremdwörtern fällt um so mehr auf, wenn man auf Stellen stösst, wo Verf. des Wortes fortmachen in ganz unschriftmässiger Weise sich bedient: Die Frau erlitt nach dem dritten Löffel von einer Jodkaliumsolution eine Uterusblutung, und da man sie fortmachen liess, trat nach dem fünften Löffel voll Abortus ein (S. 25). Ganz im gleichen Sinne wird das Wort S. 54 gebraucht, und S. 62 lesen wir gar: der Bauchschmerz macht fort. Dabei mag auch gleich erwähnt

werden, dass mehrfach orthographische Unrichtigkeiten vorkommen, die nicht immer als Druckfehler gelten können, z. B. Plenkische Solution (S. 43) statt Plenksche Solution, Ecclampsia (S. 226, wiederholt), Cheledonium (S. 269 und gleichmässig im Register S. 372).

In der kurzen und im Ganzen zweckentsprechenden Einleitung spricht sich Verf. über die praktische und wissenschaftliche Gewinnung des Materials der Arzneimittellehre aus, namentlich auch über Rademacher's Erfahrungsheilmittellehre, der weiterhin bei den einzelnen Mitteln Rechnung getragen wird; den Bestrebungen der Homöopathie wird ebenfalls die Berechtigung zuerkannt, der homöopathischen Therapie jedoch bei den einzelnen Mitteln nicht gedacht.

Im speciellen Theile werden die Arzneimittel mit lateinischer Benennung aufgeführt, in der Regel unter Beifügung des deutschen Namens. Aus dem nachfolgenden Verzeichniss ist jedoch ersichtlich, dass von dieser Norm hin und wieder abgewichen wurde, ohne dass ein Grund dafür sichtbar ist. Die gesammten Arzneimittel sind aber in folgenden zehn Reihen untergebracht:

I. Metalloïde. Oxygenium, Carbo, Sulphur, Phosphorus, Chlorum, Jodium, Bromium.

II. Metalle. Mercur (sic!), Argentum, Aurum, Platina, Antimon (sic!), Arsenicum, Plumbum, Bismuthum, Zincum, Cuprum, Manganesium, Ferrum.

III. Fixe Alkalien und Erden. A, Gruppe der fixen Alkalien: Kali, Natrium, Seifen. B, Gruppe der Erden: Kalkerde, Talkerde, Baryta, Alumina.

IV. Säuren. Acidum sulphuricum, Ac. nitricum, Ac. chloronitrosum, Ac. hydrochloratum, Ac. phosphoricum, Ac. carbonicum, Ac. oxalicum, Ac. aceticum, Ac. tartaricum, Ac. citricum, Ac. lacticum, Fructus acidi.

V. Adstringirende Mittel. A, Gruppe der vorzugsweise gerbsauern Mittel: Acidum tannicum (der gebräuchlichere Name Tanninum fehlt, und wird nur ganz am Ende des Artikels einmal in einer Formel genannt), Gallae turcicae, Cort. Quercus, Glandes Quercus, Rad. Ratanhiae, Gummi Kino, Catechu, Sanguis Draconis. Anhang: Indigo. B, Gruppe der bitteren Adstringentien: Cortex Salicis, Cort. Ulmi, Folia Juglandis et Putamen nucum Juglandis, Hb. Uvae ursi, Hb. Ballotae lanatae, Extr. Monesiae. C, Gruppe der ätherisch-öligen Adstringentien: Flores Rosarum, Fl. Sambuci, Summitates Millefolii, Hb. Hyssopi, Fol. Salviae, Rad. Caryophyllatae. D, Gruppe der alkaloïdhaltigen Adstringentien: Cort. Chinae fuscus — regius — ruber.

VI. Bittere Mittel. A, Amara pura: Cort. et Lign. Quassiae, Cort. Simarubae, Rad. Gentianae, Hb. Centaurei minoris, Hb. Trifolii fibrini, Hb. Cardui benedicti, Semina Cardui mariani, Hb. Polygalae amarae, Hb. Galeopsidis grandiflorae. B, Schleimigbittere Mittel: Rad. Columbo, Rad. Pareirae bravae, Lichen islandicus, Lichen Carageanum, Fol. Farfarae. C, Salinischbittere Mittel: Hb. et Rad. Taraxaci, Rad. Cichorii, Hb. Fumariae, Hb. Marrubii, Fel Tauri. D, Aromatischbittere Mittel: a, Aromatischbittere Magenmittel: Cort. Cascarillae, Cort. Angusturae verae, Fol., Flor., Cort. et Fructus immaturi Aurantii, Cort. Fructus Citri, Glandulae Lupuli, Rhizoma Calami aromatici, Folia Guaco, Hb. Absynthii. b, Aromatischbittere Anthelminthica: Hb. et Flor. Tanaceti, Semen Cinae, Rhizoma Filicis maris, Cort. radicis Punicae granati, Flor. Brayerae anthelminthicae.

VII. Erregende Mittel. A, Harze und Balsame. a, Einfache Harze: Resina Mastichis, Succinum, Resina elastica, Gutta percha. b, Oelreiche Harze und Balsame: Terebinthina, Turiones Pini, Baccae — Lignum —

Rad. Juniperi, Frondes Thujae occidentalis, Frondes Sabinae, Bals. Copaivae, Bals. peruvianum, Resina Benzoes. c, Die Schleimharze: Gummi Myrrhae, Gummi Ammoniacum, Gummi Galbanum, Asa foetida. B, Aetherischölige Mittel: Camphora, Ol. Cajeputi, Rad. Serpentariae, Rad. Angelicae; Rad. Valerianae, Rad. Artemisiae, Flor. et Rad. Arnicae, Fl. Chamomillae vulgaris, Gewürze (Fructus Anisi stellati, Baccae et Folia Lauri, Caryophylli aromatici, Semen Amomi, Semen Cardamomi, Rad. Zingiberis, Rad. Galangae, Rad. Zedoariae, Cort. Cinnamomi, Cort. Cassiae cinnamomeae, Cort. Winteranus, Nux moschata, Macis, Siliqua Vanillae), Semen Coffeae arabicae, Folia Theae viridis. C, Die empyreumatischen Stoffe: Pix liquida, Creosotum, Acidum carbolicum, Benzinum, Oleum animale foetidum, Oleum Petrae. D, Die animalischen Excitantia: Moschus, Castoreum, Zibethum, Ambra grisea, Hyraceum. E, Die Ammoniakmittel: Liq. Ammonii caustici, Ammoniacum carbonicum, Ammoniacum carbonicum pyrooleosum, Liquor Ammoniaci succinici, Liquor Ammoniaci acetici, Ammonium chloratum, Ammoniacum phosphoricum, Ammoniacum nitricum, Liquor Ammonii hydrosulfurati. F, Die Spirituosa: Cerevisia, Vinum, Spiritus vini, Aetheres (Aether sulfuricus — nitricus — aceticus, Spiritus pyroaceticus, Spiritus Aetheris chlorati, Aether. chloricus, Carboneum trichloratum, Chloroformium, Hydrat. Chlorali (sic!). Anhang: Collodium.

VIII. Scharfstoffige Mittel. A, Scharfe Stoffe mit ätherischen Oelen: Piper nigrum et album, Fructus Cubebae, Fructus Capsici, Semen Sinapis nigrae et albae, Radix Armoraciae, Hb. Cochleariae. B, Nauseose und diaphoretische Acria: Rad. Ipecacuanhae, Rad. Caincae, Rad. Squillae, Rad. Senegae, Rad. Saponariae, Cort., Lign. et Resina Guajaci, Rad. Sassaparillae, Rad. Chinae, Lign. Sassafras, Folia Rhododendri, Stipitse Dulcamarae, Hb. Violae tricoloris, Hb. et Flores Calendulae, Hb. Chelidonii majoris, Hb. Sedi minoris, Rad. Ononidis spinosae, Rad. Paeoniae, Viscum album, Rad. Iridis florentinae, Rad. Pyrethri, Rad. Pimpinellae, Rad. Helenii. C, Purgantia und Drastica: Rhad. Rhei, Aloë, Cort. Rhamni frangulae, Baccae spinae cervinae, Folia Sennae, Rad. Jalappae, Scammonium, Gummi guttae, Elaterium, Colocynthis, Rad. Bryoniae, Hb. Gratiolae, Oleum Ricini, Oleum Crotonis. D, Einfache nicht purgirende Scharfstoffe des Pflanzenreichs: Euphorbium, Folia Rhois toxicodendri, Cort. Mezerei, Hb. Pulsatillae. E, Scharfe thierische Stoffe: Cantharides, Meloë majalis, Formicae rufae, Millepedes, Coccionella.

IX. Narkotische Stoffe. A, Scharfe Narcotica: Rad. et Semina Colchici, Rhizoma Veratri, Semen Sabadillae, Rad. Hellebori nigri, Semina Staphisagriae, Rad. Aconiti, Hb. Lobeliae, Folia Digitalis purpureae, Hb. Nicotianae, Hb. Conii maculati, Hb. Belladonnae, Hb. et Semina Stramonii, Secale cornutum. Anhang, Blausäuremittel: Acidum hydrocyanicum, Folia Laurocerasi, Amygdalae amarae, Kalium cyanatum. B, Einfache Narcotica: Hb. et Semina Hyoscyami, Hb. Cannabis, Hb. Lactucae virosae, Opium. C, Bittere Narcotica (Spinantia): Strychnium, Brucinum, Picrotoxinum, Nuces vomicae, Fabae Sancti Ignatii, Cocculi indici, Curara, Semina Physiostigmatis venenosi.

X. Indifferente Nährstoffe. A, Schleimige Stoffe: Gummi arabicum, Gummi Tragacanthae, Rad. Salep, Semina Cydoniorum, Hb. et Rad. Althaeae, Hb. et Flor. Malvae, Hb. et Flor. Verbasci, Helmintochorton, Turiones et Rad. Asparagi, Rad. Bardanae, Rad. Caricis arenariae, Rad. Graminis. B, Stärkmehlstoffe: Amylum, Amylum Marantae, Tapioca, Grana Sago, Semen Oryzae, Semen Avenae, Semen Hordei, Semen Tritici, Semen Secalis, Tubera Solani. C, Zuckerstoffe: Saccharum album Saccharum lactis, Mel, Rad. Dauci, Rad. Glycyrrhizae, Manna, Glyceri-

num. D, Fettstoffe: a, Vegetabilische Fette und Oele: Amygdalae dulces, Semina et Oleum Papaveris, Oleum Olivarum, Semina et Oleum Lini, Semina Cannabis, Semina et Butyrum Cacao, Semen Lycopodii. b, Animalische Fette und Oele: Oleum Morrhuae (die jedenfalls verbreitetere Benennung Oleum jecoris Aselli wird gar nicht erwähnt), Cetaceum, Cera flava et alba, Adeps suillus, Butyrum. E, Eiweissmittel und leimgebende Substanzen: Lac, Ova, Gelatinosa, Caro.

Die pharmakognostische Characteristik der einzelnen Mittel ist meistens ganz übergangen, im Falle der Berücksichtigung aber eine höchst mangelhafte; die Herstellung der chemischen Mittel ist meistens viel zu kurz uud unklar verzeichnet. Das ist bei einer zur Repetition für Studirende bestimmten Schrift gewiss nicht zu billigen. Der gleiche Grund lässt es aber auch tadelnswerth erscheinen, dass die chemischen Formeln ganz mit Stillschweigen übergangen sind; nur ganz ausnahmsweise geschieht bei Elayl, Aether anaestheticus Wiggers, Carboneum trichloratum der chemischen Constitution Erwähnung. Wenn bei den vegetabilischen Droguen überall der Abstammung gedacht wird durch Beifügung des Linné'schen Namens der Mutterpflanze und Nennung der natürlichen Familie, der diese angehört, so war es sicherlich in gleicher Weise Bedürfniss, dem Studirenden, der die Arzneimittellehre repetiren will, die chemische Constitution der anorganischen Mittel ins Gedächtniss zurückzurufen.

Die Angaben über die pharmaceutische Herstellung der Präparate sind zum Oeftern ungenau und schwer verständlich, und braucht in dieser Beziehung nur auf Ungt. cinereum (S. 40), auf die Schmucker'schen Fomentationen (S. 100), auf Liquor Ammoniaci acetici (S. 226) verwiesen zu werden.

Im Vorworte wird erwähnt, dass in dieser zweiten Auflage, dem in Preussen eingeführten metrischen Dosirungsreglement Rechnung getragen worden sei, und in der That ist vom Anfang bis zum Ende die Dosis immer zugleich nach dem metrischen und dem alten Unzensystem angegeben, etwa in der Form: 0,25—0,35 (gr. IV—VI). Damit ist unnöthiger Weise Raum verschwendet worden. Unsere Studirenden, denen das Buch bestimmt ist, sind jetzt in die metrische Dosirung bereits eingeweiht oder müssen sich doch dieselbe unumgänglicher Weise aneignen, es hätte daher die Dosenbestimmung nach dem metrischen System, unter Verweisung auf die S. 12 befindliche Reductionstabelle, vollständig genügt.

Die Darstellung der therapeutischen Verwendung der Arzneimittel ist im Ganzen nur zu loben: Oesterlen hat hier als schätzbares Muster gedient. Bei den Classificationsreihen und bei den Unterabtheilungen wird die physiologische Wirkung voraus gestellt und aus dieser werden dann die Indicationen für die therapeutische Benutzung entnommen.

Erwähnt sei noch, dass bei einer Anzahl vegetabilischer Gifte in Form einer Anmerkung auf deren Vergiftungsbehandlung hingewiesen wird.

Prof. *Th.*

A. Payen's Handbuch der technischen Chemie. Nach der fünften Auflage der Chimie industrielle frei bearbeitet von F. Stohmann, Prof. in Halle (jetzt Prof. in Leipzig) und Carl Engler, Privatdocent (jetzt Prof.) in Halle. I. Bandes zweite Lieferung, von Carl Engler. Mit 81 Holzschnitten und 3 Kupfertafeln. Stuttgart, E. Schwei-

zerbart'sche Verlagshandlung (E. Koch). 1780. Bogen 17 bis 30. (S. 257—480.) Gross Octav.

Im Julihefte 1870 dieses Archivs, S. 81—86 ist die erste Lieferung des I. Bandes dieses Werkes eingehend besprochen und unseren Lesern auf das Wärmste empfohlen worden. Von der Verlagshandlung wird das Erscheinen der dritten (Schluss-) Lieferung dieses I. Bandes Anfang 1872 in Aussicht gestellt. Die vorliegende zweite Lieferung bringt den Schluss des Artikels Schwefelsäure. An diesen schliesst sich die Besprechung der Scheidung des Goldes und Silbers durch Affiniren und Quartation; des Schwefelwasserstoffs und der Desinfection; des Chlors und der unterchlorigsauren Salze (Bleichsalze), der Chlorometrie und Braunsteinproben; des chlorsauren Kalis, der Salzsäure; des Jods und Broms; der Salpetersäure; der künstlichen kohlensauren Wässer; der Borsäure; des Boraxes; des Phosphors, der Zündrequisiten; des Kochsalzes, Glaubersalzes, des unterschwefligsauren Natrons und kohlensauren Natrons, der Soda.

Von den beigegebenen Kupfertafeln enthält Taf. IX. Darstellung des schwefels. Natrons und der Salzsäure in Cylindern; Taf. X. Darst. d. Glaubersalzes in Oefen, Sodaofen, Auslaugeapparat für die Soda; Taf. XI. einen Apparat zur Bereitung künstl. kohlens. Wässer. Die zahlreichen in den Text eingesetzten Holzschnitte erläutern das im Texte Gesagte zur Genüge. Wir finden darunter Schachtöfen für die Kiese bei ihrer Benutzung zur Schwefelsäurefabrikation, den Gerstenhöferschen Röstofen, den Apparat zur Bereitung von Chlorkalk, Sublimation des Jods, Frank's Apparat zur Bromgewinnung, Salpetersäuredestillation mit verbesserten Condensationsvorrichtungen von Devers und Plisson; Siphon's und Füllapparat f. kohlens. Wässer; Phosphordestillation; Coignets Apparat zur Darstellung von amorphem Phosphor; Vorrichtung zur Mengung des Phosphors mit dem Leimwasser etc. für die Zündhölzchenmasse und viele andere Abbildungen.

Die Behandlung der einzelnen Kapitel ist eingehend, klar und fern von Weitschweifigkeit. Die Erklärung der Prozesse durch chemische Formel-Gleichungen unter Anwendung sowohl der dualistischen als der unitarischen Schreibweise ist auch hier zum Nutzen des Lesers consequent durchgeführt. Sehr belehrend sind die Kapitel über die Anwendung der einzelnen Präparate. So z. B. Salpetersäure. Sie verdankt ihre ausgedehnte Anwendung theils ihres starkoxydirenden, theils ihrer nitrirenden Wirkung. Sie wird in grosser Menge verbraucht bei der Gewinnung von Schwefelsäure, der chem. reinen PO^5 aus Phosphor, der Jodsäure und Arsensäure; zum Beizen des Kupfers, der Bronze nnd des Messings, zur Trennung von Gold und Silber; in der Kupferstecherei zum Tiefätzen der Kuperplatten; zur Bereitung des Königswassers, welches als Lösungsmittel für Gold, Platin etc. Anwendung findet; zur Darstellung der salpeters. Salze des Silbers (Höllenstein), Quecksilbers, Kupfers, Bleis; des Zinnchlorids; des neutralen und basisch salpeters. Wismuthoxyds; zur Fabrikation reiner Oxalsäure, der Schiessbaumwolle, des Nitroglycerins, des Nitrobenzols, welches wiederum der Ausgangspunkt zur Darstellung des Anilins ist; zur Bereitung des Oxanthracens, aus welchem das künstliche Alizarin gewonnen wird, der Phtalsäure, des Nitromannits, des Nitronaphtalins, des Martiusgelbs, der Pikrinsäure. Sie wird ferner verwendet zum directen Gelbfärben der Seide, Wolle und anderer thierischer Stoffe, zur Ueberführung des Stärkemehls in Dextrin; zur Zerstörung des Indigos in der Kattundruckerei zum Zweck der Herstellung von Mustern, zur Dar-

stellung einer Eisenbeize (Rouille), die zum Schwarzfärben der Seide verwendet wird etc.

Von Druckfehlern sind mir nur wenige aufgestossen, so die folgenden:

S. 272, Z. 4 von unten muss stehen VI. anstatt V.
S. 278, Z. 10 von unten titrirt anstatt filtrirt.
S. 295, Z. 14 von unten 1,3 Meter tief anstatt 13 Meter.
S. 301, Z. 4 von unten Javelle anstatt Javalle.
S. 304, Z. 11 von unten Soolquelle anstatt Sohlquelle.
S. 308, Z. 6 von unten gefällt anstatt gefüllt.
S. 308, Z. 3 von unten Tennant statt Thennant.
S. 319, Z. 6 von unten Blutlaugensalzes anstatt Blutlaugemalzes.
S. 323, Z. 13 von unten Lycopodium st. Licopodium.
S. 336, Z. 4 von oben Bromüre st Brumüre.
S. 379, Z. 5 von oben amethystroth st. amethistroth.
S. 410, Z. 7 von oben Streichholz st. Steichholz.
S. 411, Z. 1 von unten arabisches Gummi st. arabischer Gummi.
S. 422, Z. 15 von oben Brodemfang st. Bodenfang.
S. 446, Z. 1 von unten lies oben st. unten.

Dem Herrn Uebersetzer und nicht dem Setzer sind nachstehende Ungenauigkeiten zuzurechnen:

S. 299 wird gesagt: „Schwefelwasserstoff finde sich in der Luft überall da, wo stickstoffhaltige organische Stoffe faulen;“ es müsste wohl noch hinzugefügt werden „und schwefelhaltige, oder bei Gegenwart schwefelsaurer Salze.“

S. 321, Z. 10 v. unten steht: „das weit werthlosere Chlorkalium.“ Aber „werthlos“ ist ein Wort, welches im guten Deutsch weder Comparativ noch Superlativ besitzt.

S. 350, Z. 8 von unten steht: Mit dem Wassergehalt einer Salpetersäure nimmt das spec. Gew. derselben ab.“ Im Gegentheil mit abnehmendem Wassergehalte nimmt das spec. Gew. der Salpetersäure zu.

S. 384 wird behauptet, dass Kunkel das Brand'sche Geheimniss der Phosphordarstellung theilweise oder ganz gekannt habe. Darauf hin ist zu bemerken, dass Brand eben Geheimniss daraus machte, während Kunkel seine eigenen Beobachtungen und Erfahrungen bekannt machte. Hören wir Lavoisier darüber. In seinem Traité elementaire, 1793, tome I. pag. 223 sagt er vom Phosphor: „C'est en 1667 que la decouverte en fut faite par Brandt, qui fit mystère de son procédé: bientôt après Kunckel découvrit le secret de Brandt; il le publia, et le nom de phosphore de Kunckel qui lui a été conservé jusqu'à nous jours, prouve que la reconnaissance public se porte sur celui qui publie plutôt que sur celui qui decouvre, quand il fait mystère de sa decouverte.“

Seite 402, Zeile 14 von oben wird gesagt „dass zu dem chemischen Feuerzug mit Asbest und concentr. Schwefelsäure Hölzchen gebraucht worden seien, deren Köpfchen aus Schwefel und Zucker bestanden hätten;“ es war aber chlorsaures Kali ein Gemengtheil der Zündmasse.

S. 423, Z. 15 von oben heisst es: „Die Menge des sich abscheidenden Salzes (Kochsalzes) nimmt mit der Grobkörnigkeit zu, sie beträgt für ganz feinkörniges Salz 100—220, für grobkörniges nur 24—26 Kilogramme in 24 Stunden pro Quadratmeter.“ Hier muss es heissen: „die Menge nimmt mit der Grobkörnigkeit ab.

S. 432, Z. 16, 17 v. oben steht: „Die Menge des raffinirten Kochsalzes beträgt in Holland jährlich etwa 600000 Ctr., wovon jedoch 180 Ctr. wieder ins Ausland gehen." Soll wohl heissen 180 Tausend Centner.

H. Ludwig.

A. Payen's Handbuch der technischen Chemie. II. Band. Erste Lieferung, von F. Stohmann. Mit 44 Holzschnitten und 12 Kupfertafeln. Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung (E. Koch). 1870. 200 S. Gross-Octav.

II. Band. Zweite Lieferung, von F. Stohmann. Mit 53 Holzschnitten und 7 Kupfertafeln. Ebendaselbst 1871. Seite 209—464. Gross-Octav.

Dieser zweite Band enthält im Wesentlichen die chemische Technologie der dem lebenden Naturreiche entstammenden Stoffe. Wir finden zuerst ein Kapitel Organische Chemie (S. 1—16), in welchem von der Zusammensetzung der Pflanzen gehandelt wird: über elementare Zusammensetzung der Gewebe, Zellmembran, Epidermis, Lignin, Mineralstoffe in den Pflanzen; nähere Zusammensetzung der Keimungsorgane der Phanerogamen und der Gesammtpflanzen niederer Organisation. Bedeutung dieser Organismen im Haushalte der Natur und Verwendung derselben. Allgemeine Gesetze der Ernährung der Pflanzen. Nähere organische Bestandtheile derselben.

Ins Einzelne eingehend wird zunächst die Cellulose abgehandelt. (S. 17—29.)

Hier finden wir auch die Prüfungsmethoden der Gespinnste und Gewebe vegetabil. und animal. Ursprungs besprochen, sowie die Zubereitung der Gespinnstfasern des Leins und Hanfs.

S. 30—40 über Pectinsubstanzen, Gelose, Dialose, Cubilose und Apiin. Hier finden wir die interessanten Untersuchungen Scheibler's über Metapectinsäure und Pektinose (Pectinzucker) berücksichtigt.

Es folgt ein interessantes Kapitel über das Holz (S. 41—78), dessen Conservirung, Imprägnirungsmethoden unter Beigabe der Abbild. verschiedener hierzu dienender Apparate. Verwendung von Kupfervitriol zur Imprägnirung, Vermeidung von Eisensalzen mit Mineralsäuren; Benutzung von Carbolsäure, Theer, Oelen, Fetten, Harzen, Chlornatrium, Chlorcalcium, Quecksilberchlorid, Zinksalzen. Conservirung des Holzes durch Trocknen, Dörren, Dämpfe, oberflächliche Verkohlung, Räuchern. In einem Anhang wird die Lockerung von Gesteinmassen durch starke Erhitzung beschrieben und durch Abbildung verdeutlicht. Die Besprechung von Latry's gehärtetem Holz macht den Schluss dieses Kapitels.

Dem Stärkmehl sind die Seiten 79—124, dem Dextrin S. 125—131, dem Traubenzucker S. 132—141 gewidmet. Die Kupfertafeln XVIII, XIX, XXI und XXII erläutern durch gute Abbildungen die Formen einer grossen Zahl verschiedener Amylumarten, Concretionen in Pflanzenzellen, Pflanzenfasern, Zellverdickungen etc. Die Verarbeitung von Kartoffeln zu Kartoffelmehl und Amylum wird eingehend abgehandelt, die Ermittelung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln nach deren spec. Gewicht durch eine Tabelle ermöglicht. Eine Betrachtung über

Kartoffelkrankheit beschliesst dieses Kapitel.*) Beim Dextrin finden wir die Angabe, dass dasselbe eine alkalische Kupferoxydlösung beim Erhitzen nicht reducire; dagegen möchte ich behaupten, dass auch das reinste Dextrin eine solche Reduction des Cu^2O^2 zu Cu^2O in der Wärme bewirken könne und berufe mich dabei theils auf eigene Erfahrungen, theils auf Dr. Kemper's Untersuchungen (Archiv d. Pharmacie, Septbr. 1863, II. R., Bd. 115, S. 250).

Anstatt des Namens „Traubenzucker“ für den aus Stärkemehl erhaltenen Stärkezucker würde der Name Krümelzucker sich besser passen, da ja sonst einfach gelogen wird, wenn man Stärkezucker für Traubenzucker ausgiebt. Herr F. Stohmann schliesst seine Betrachtung mit den Worten: „Der gekörnte Zucker (i. e. Stärkezucker) dient zur Verfälschung des Rohrzuckers.“ Also der Fabrikant verkauft dem Materialisten Stärkezucker für Traubenzucker und dieser dringt gelegentlich als Rohrzucker ins Publikum.

S. 142 — 153 wird Schiessbaumwolle abgehandelt und als Anhang das Nitroglycerin und Collodium. Das letztere hat zwei grosse Verwendungen: in der Chirurgie und in der Photographie. Berard Tousselin verwendet es zur Anfertigung künstl. Blätter und Blumen. Auch können Bleistiftzeichnungen durch Ueberziehen mit Collodium völlig unvermischbar und unverändert gemacht werden.

Der Conservirung des Getreides sind die Seiten 154 — 161 gewidmet und es werden die Apparate von Vallery, Conink, Huart und Devaux beschrieben, der des Ersteren (Grenier mobile, beweglicher Speicher genannt) auch abgebildet.

Zwei verschiedene Arten von Insecten sind die grössten Vertilger des Kornes: Curculio granarius, der schwarze Kornwurm (Calandra granaria Fdb., Sitophilus granarius Schönh.) und der weisse Kornwurm oder die Kornmotte (Tinea granella L. Alucita granella Fabr.), Eine starke Ventilation des Speichers, durch Bewegung unterstützt, ist ein ziemlich sicheres Schutzmittel gegen diese Körnerfeinde.

Die sicherste Vertilgung des Kornwurms in den Silos oder Erdgruben wird nach Doyère und Garreau durch eine ganz geringe Menge von Schwefelkohlenstoff herbeigeführt. Man braucht pro Hectoliter Korn nur 2 Gramme davon in die Grube zu bringen, um alle Insecten, selbst deren Eier, nach 5 — 6 Tagen zu tödten; bei etwas grösseren Gaben, bei 5 Grammen tritt die Wirkung schon nach 24 Stunden ein.—

Mehl und Brot (S. 162—183). Prüfung auf Beimengungen; Backofen von Lespinasse, von Grouvelle und Mouchot, von Rolland; Knetmaschinen von Moret, Rolland.

Stärkmehl und Kleber des Getreides (S. 184—202), Fabrikation des Weizenstärkmehls; Martin's Verfahren. Mais- und Reisstärke, Nudeln, Macaroni, Vermicelli; Veron's gekörnter Kleber.

Zucker (S. 203 — 380). Vorkommen und Eigenschaften. Statistik der Zuckerproduction. (Die jetzige Gesammtproduction an Zucker auf der Erde kann man wohl zu 2650 Millionen Kilogramm taxiren, davon kommen

1,950	Millionen	Kilogr.	auf	Zucker	aus	Zuckerrohr
580	„	„	„	„	„	Zuckerrüben
100	„	„	„	„	„	Palmsaft und
20	„	„	„	„	„	Ahornsaft.)

*) S. 86. Bestimmung des Wassergehaltes des Stärkmehls nach Scheibler vermittelst eines Weingeistes von 0,834 spec. Gew.

Zuckerfabrikation (Rübenzucker S. 215—324; aus Zuckerrohr S. 325—341).

Raffination des Zuckers (S. 342—362); Fabrikation des Candis (362—365).

Sacharimetrie, chem., aräometrische und optische Zuckerproben (366—380). Feinde der Rüben (Maikäfer, Engerlinge, Maulwurfsgrille, Gryllotalpa vulgaris Latr.; von pflanzl. Parasiten, der die Wurzeln befallende Pilz, Rizoctonia violacea Tulasne, der Rübentödter, ferner der Rübenrost, Uromyces Betae Tul., der die Blätter befällt. Anatomischer Bau der Rübe, durch Abbild. auf Kupfertafel XXX trefflich erläutert. Bestandtheile der Rüben: Gemeiner Zucker (sogen. Rohrzucker), es giebt Zuckerrüben, deren Zuckergehalt nicht über 8—9 Proc. sich erhebt, während andere aus vorzüglichen Samen Rüben mit 17 Proc. und mehr Zucker produciren, Durchschnittszahl 14 % Zucker.

Traubenzucker und Fruchtzucker kommen in guten Rüben nur spurenweise oder gar nicht vor; sie entstehen aber darin durch Umwandlung des Rohrzuckers.

Organische Säuren: Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Apfelsäure theils frei, theils als Salze.

Gummi, Schleim; Fette, färbende Bestandtheile, Eiweissstoffe, Asparagin, Betain ($=C^{30}H^{33}N^{3}O^{12}$, vor Kurzem von Scheibler im Rübensafte entdeckte organische Basis).

Ammoniak, Salpetersäure,

$$KO, NaO, CaO, Mgo, Fe^{2}O^{3}, PO^{5}, SO^{3}, HCl.$$

Die sämmtlichen Bestandtheile des Rübensaftes mit Ausnahme des Zuckers und des Wassers fasst man technisch unter dem Namen Nichtzucker zusammen. —

Saftgewinnung durch Pressung, Maceration und Diffusion; aus frischen und aus getrockneten Rüben.

Scheidungsmethoden nach Rousseau, nach Perrier, Possoz-Jelinek. Filterpressen, Schlammpressen von Needham, etc.

Dubrunfauts Verarbeitung der Melassen auf Zucker mitttelst Baryt. Scheiblers Verfahren, mittelst Kalk und Weingeist kryst. Zucker aus Melassen zu gewinnen.

Abbildungen des Zuckerrohrs und mikrosk. Bilder (Taf. XXXIV), seiner Zellen und Gewebe. Zusammensetzung des Zuckerrohrs (71% Wasser, 18% Zucker und 11% andere Stoffe). Auf Tafel XXXV Abbildung einer Colonial-Zuckerfabrik, des Innern; einer Raffinerie Fig. 84, einer Candisfabrik Fig. 87, 88, 89. —

Kaffe (S. 381—392) Structur, Bestandth. d. Kaffebohne, das Kaffeïn, das chlorogensaure Kaffeïn-Kali, die Kaffegerbsäure, das ätherische (aromatische) Oel des gebrannten Kaffes, Eigenschaften verschiedener Kaffesorten, der Kaffe als menschliche Nahrung.

Bier (S. 393—440). Geschichtl., Gerste, Hopfen, Hefe, Malz, Malzdarren (darunter Overbeck'sche Darre), Maischprocess, Kochen, Hopfen, Kühlen der Würze (Herr Stohmann spricht hier von Kühlgeschläger; bei uns nennt man es Kühlgeläger), Gährung; Analyse des Biers.

Wein (S. 441—464). Geschichte, Bestandth. d. Traube, Mostbereitung, Gährung, Chaptalisiren, Gallisiren, Scheelisiren (ei, ei; wir haben ein Element, nach unserem Scheele gehabt, das heute Wolframium heisst; jetzt stört man die Grabesruhe des grossen Mannes und macht ihn zum Weinverschneider. Wer denkt da nicht an Englisiren?)

Herr Stohmann schreibt „der Gummi, Oenanthin genannt, der sich in manchem Wein findet und der sich wahrscheinlich aus dem Zucker bildet, ertheilt dem Wein eine dickliche Consistenz; in zu grosser Menge bedingt er eine Krankheit desselben.“ Aber Gummi ist schon bei Dioscorides und Plinius ein Neutrum und bei unseren sämmtlichen Pharmacognosten ebenfalls ein solches, z. B. Gummi arabicum, „das“ arabische Gummi. Derselben incorrecten Schreib- und Sprechweise begegnen wir bei Extractum, welches nicht bloss von Hoff und Genossen als „der Extract“ verdeutschelt wird. Im guten Deutsch muss es heissen „das“ Extract.

Mit den Krankheiten des Weines und dem Conserviren dess. bricht die 2. Lieferung ab. Auch bei dieser Lieferung ist der Druck correct und die in den Text gedruckten Holzschnitte, so wie die beigegebenen Stahlstiche sind von grosser Sauberkeit.

Von Druckfehlern sind mir nur die folgenden aufgefallen:

Seite 24, Zeile 1 von oben steht Bohemeria, anstatt Boehmeria.

Seite 40, Zeile 7 von unten steht Bracounot, anstatt Braconnot.

Seite 87, Zeile 3 und 4 von unten steht Gefrieren und Aufthauen, anstatt gefrieren und aufthauen.

Seite 143, Zeile 17 von oben steht Monitrocellulose anstatt Mononitrocellulose.

Seite 162. Z. 13 von unten steht Glucin anstatt Glutin oder Gliadin.

Seite 165, Zeile 11 von oben steht XXVIII anstatt XVIII.

Seite 205, Zeile 16 von unten steht der Extract anstatt das Extract.

Seite 248, Zeile 15 von unten steht Gewinnung anstatt Gerinnung.

Seite 381, Zeile 2 von unten steht kaffegerbsaures Kali anstatt kaffegerbs. Kali-Kaffeïn.

Seite 403, Zeile 21 von unten steht collirt anstatt colirt.

Seite 404, Zeile 8 von unten steht der Röstgummi anstatt das Röstgummi.

Seite 418, Zeile 4 von unten steht Malzextract anstatt Malzschrot.

Seite 456, Z. 7 von unten steht Naturalisiren anstatt Neutralisiren.

Mehremale treffen wir auf den Ausdruck „es erübrigt nun noch, das und das zu thun (S. 249, Z. 8 von oben, S. 295, Z. 6 von unten, S. 379, Z. 14 von unten), eine bei Zeitungsschreibern übliche Wiedergabe des superest, reliquum est; mir will es scheinen, dass wir besser sagen „es bleibt noch übrig“. Doch ich will nicht ins Kleinliche fallen und schliesse desshalb meinen Bericht mit der Bemerkung, dass die Verlagsbuchhandlung dem Publikum baldigst den Schluss dieses werthvollen Werkes bringen möge, damit es in seiner Vollständigkeit den Nutzen stiften könne, den es wegen seines reichen Inhaltes zu verbreiten fähig ist.

Jena, den 4. April 1872. Dr. *H. Ludwig*.

D. Anzeigen.

I. Wiederabdruck eines Circulars von E. Merck in Darmstadt.

Durch die Zeitungen ist wohl zu Ihrer Kenntniss gelangt, wie im Februar l. J. im Bürgerspitale zu Bern zwei dort verpflegte Wöchnerinnen statt der ihnen verordneten Pulver mit salzsaurem Chinin solche erhielten, welche aus einem Gemische von salzsaurem Chinin und Morphium bestanden, und an den Folgen dieser Verwechslung starben.

Das Medicament war in der Berner Staatsapotheke gefertigt worden, welch letztere das Präparat aus einer Berner Droguenhandlung bezogen hatte.

Die Berner Gerichtsbehörde leitete sofort bezüglich dieser Vergiftungsfälle eine Untersuchung ein. Sowohl in der Staatsapotheke zu Bern als in der erwähnten Droguenhandlung daselbst wurde die Masse, von welcher das Medicament genommen worden war, mit Beschlag belegt, und ergab sich, dass dieselbe aus Chin. muriatic. mit Morph. muriatic. in der Weise vermischt bestand, dass die zwei Substanzen in Schichten übereinander lagen. Welche Schichte die oberste war, und wie dieselben mit einander abwechselten, ist meines Wissens nicht constatirt worden. Dass bei der Berner Droguenhandlung mit Beschlag belegte Gefäss, in welchem sich die Masse befand, war ein gläsernes Standgefäss, welches in dem offenen Laden Aufstellung gefunden hatte. Aus dem Standgefäss wurde das Präparat bei seiner Sequestrirung zu Untersuchungszwecken in einen Papiersack ausgeleert.

Mit diesen Vorgängen steht nun meine Firma nur in so fern in Verbindung, als nahezu ein Jahr, bevor der tragische Vorfall im Berner Bürgerspitale sich ereignete — im April 1871 — erwähnte Berner Droguenhandlung $^1/_4$ Pfund Chin. muriatic. von mir bezogen hatte.

Im Verfolg der Untersuchung begab sich allerdings ein Mitglied der Berner Gerichtsbehörde in Begleitung eines Sachverständigen nach Darmstadt, um persönlich von den in meinem Etablissement verwahrten Stoffen und der Art ihrer Verwahrung und Expedirung Einsicht zu nehmen. Ich öffnete diesen Herrn bereitwilligst meine Arbeits- und Magazinräumlichkeiten, und haben sie von der darin herrschenden Einrichtung und Ordnung, sowie von der Art und Weise der Ausführung der Commissionen mit Befriedigung Kenntniss genommen und dies mir auch ausdrücklich versichert.

Die in Bern anhängige Untersuchung ist indessen lediglich gegen die Staatsapotheke und den Droguisten dorten gerichtet, durch deren Hände das Präparat ging.

Eine Veranlassung, meine Firma in diese Untersuchung zu impliciren, lag weder für die Berner- noch die hiesige Gerichtsbehörde in irgend einer Weise vor, und ist mir von dem Grossherzoglichen Kreisamt Darmstadt eine hierauf bezügliche ausdrückliche Erklärung in bereitwilligster Weise amtlich zugefertigt worden.

Wusste ich mich nun auch — abgesehen von den einschlägigen Bestimmungen des Handelsgesetzbuchs — nicht nur jeder commerziellen

Haftbarkeit ledig, sondern im Bewusstsein meiner völligen Schuldlosigkeit auch jeder moralischen Verantwortlichkeit frei, so musste doch die Art und Weise, wie die Presse sich des Vorfalls bemächtigte, mich veranlassen, aus eignem Antriebe der Untersuchung näher zu treten.

Schon während die Berner Gerichtscommission sich hierher begeben, ist im „Berner Bund" ein Artikel erschienen, in welchem die Schuld an dem tragischen Ende der beiden Wöchnerinnen in dem dortigen Bürgerspitale geradezu auf meine Firma geschoben wird. Bei dem Geschmacke des grossen Publicum an Sensationsnachrichten, wurde der Berner Vorfall sofort von den grossen und kleinen Blättern aller Länder verwerthet, und während der von mir oben erörterte einfache Thatbestand der Beachtung der Presse völlig entgangen ist, wurde, anstatt den Worten „audiatur et altera pars" Rechnung zu tragen, sich auf die einfache Wiedergabe des eigentlichen Begebnisses zu beschränken und bis zur Aufklärung sich jeden Urtheils zu enthalten, die Kunde von dem traurigen Ereignisse mit allen möglichen und unmöglichen Zuthaten, stets aber den Schuldigen in meiner Firma suchend, in alle Welt getragen.

Auf meine Veranlassung gab zwar die Berner Gerichtsbehörde dem „Berner Bund" auf, eine Rectification jenes Artikels erscheinen zu lassen, da keinerlei Indicien gegen meine Firma vorlägen. Dieser Rectification, welche heute noch die Sachlage im Wesentlichen resumirt und wie nachstehend abgefasst ist:

> „**Bern.** Die Herren Professor Schwarzenbach und Untersuchungsrichter Bircher sind von Darmstadt zurückgekehrt. Die Untersuchung betreffend die Vermischung von chemischen Fabrikaten, welche so traurige Folgen gehabt hat, dauert fort. Selbstverständlich kann vor Beendigung derselben über ihr Resultat keine positive Mittheilung gemacht werden, wohl aber ersucht man uns einstweilen zu bemerken, dass für die Behauptung, es habe jene Vermischung in der Fabrik zu Darmstadt stattgefunden, bis dahin keine Anhaltspunkte vorliegen.„

hat nun auch, wie ich dankbar anerkenne, der „Berner Bund" bereitwillig seine Spalten geöffnet und damit den Standpunkt einer ehrenwerthen Zeitung eingenommen; indessen konnte sich dieselbe einer wohlwollenden Aufnahme bei den meisten anderen Blättern nicht erfreuen, ja gerade diejenigen, welche die grössten Entstellungen gebracht, verweigerten auf desfallsige Aufforderung die Aufnahme einer Berichtigung, es sei denn, es würde dieselbe bezahlt.

Jedenfalls würde ich gegen dieses Vorgehen der Presse schon früher protestirt haben, wenn ich nicht befürchtet hätte, dass eine einfache Protestation ohne Unterstützung gewichtiger Gründe wirkungslos verhallen würde. Diese Befürchtung hat mich jedoch veranlasst, dem Untersuchungsgericht in Bern alles Material, über welches ich verfügen konnte, und welches die Behauptung der Presse, die fragliche Verwechslung habe bei mir stattgefunden, als völlig grundlos erscheinen lässt, auch ohne eine Aufforderung abzuwarten, zur Verfügung zu stellen.

Aus einer noch schwebenden Untersuchungssache Mittheilungen zu machen, namentlich da dieselbe gegen dritte Personen gerichtet ist, verbieten mir Gründe, deren Würdigung ich meinen geehrten Geschäftsfreunden überlassen kann. Doch darf ich wenigstens so viel schon jetzt mit positiver Bestimmtheit mittheilen, dass während ein Anhaltspunkt dafür, dass die Vermischung in meinem Geschäfte stattgefunden, in keiner Weise sich ergeben hat, eine Reihe von Thatsachen bereits constatirt sind, welche selbst die Möglichkeit eines solchen Vorganges ausschliessen. Ich glaube, mir spätere Mittheilung vorbehaltend, schon jetzt darauf aufmerksam machen zu können, dass während das oben erwähnte Berner Geschäft

im April 1871 125 Grm. Chin. muriatic. von mir bezogen hat, die bei demselben und bei seinen Abnehmern im Februar 1872 mit Beschlag belegte Masse 160—170 Grm. beträgt, dieselbe daher unter keinen Umständen in ihrer jetzigen Zusammensetzung von mir herrühren kann, ein Punkt, der allein schon hinreicht, um mich von jeder Verantwortlichkeit für dieses Präparat zu entlasten.

Auch durch die Eingangs erwähnte schichtenförmige Lagerung beider Stoffe wird der Annahme, ein solches Gemisch sei von hier expedirt worden, jeder Boden entzogen, denn bei dem auf einem Posttransporte nicht zu vermeidenden Schütteln und Herumwerfen hätten sich jedenfalls beide Stoffe inniger mischen müssen.

Ich bemerke weiter, dass sämmtliche Personen, welche gleichzeitig mit dem ofterwähnten Berner Hause Droguen von mir bezogen, deren vollständigste Ordnungsmässigkeit bezeugten.

Insbesondere hat ein Wiener Haus, welches unter demselben Datum wie das Berner Geschäft Chinin muriatic. von mir erhalten, auf ein dessfallsiges von hiesigem Kreisamt auf Grund meiner eigenen Angaben an die K. u. K. Polizei-Direction in Wien unterm 25. Febr. l. J. gerichtetes Requisitionsschreiben amtlich erklärt: dass bezüglich des fraglichen Präparats keinerlei Reclamationen eingelaufen seien. Wenn aus Veranlassung dieses Requisitionsschreibens Grossherzoglichen Kreisamts Darmstadt, in welchem des Berner Vorfalls selbstverständlich Erwähnung geschah, die K. u. K. Oesterreichische obere Sanitätsbehörde neuerdings sich bewogen gefunden hat, ein Circular an die Apotheker in Oesterreich zu erlassen, in welchem vor meinen Präparaten geradezu gewarnt wird, so kann ich nicht anders unterstellen, als dass diese Massnahme der K. u. K. Oesterreichischen Regierung auf einem Missverständnisse beruhe, und hat nicht nur Grossherzogliches Kreisamt Darmstadt, welches diese Auffassung theilt, bereits ein weiteres Schreiben an die K. u. K. Polizei-Direction in Wien gerichtet, in welchem dasselbe darzulegen sucht, dass ein Requisitionsschreiben d. d. 25. Februar l. J. nicht etwa durch eine gegen meine Firma selbst anhängende Untersuchung veranlasst worden sei und keineswegs eine meine Firma und deren Ansehen in so empfindlicher Weise schädigende Massregel, wie jenes Circular an die Apotheker der Oesterreichischen Monarchie, habe provociren wollen und um Zurücknahme dieser Massregel bittet, sondern ich habe auch an competenter Stelle gegen die mehrerwähnte Verfügung der K. u. K. Oesterr. Regierung Protest erheben lassen und gleichzeitig wegen diplomatischer Unterstützung dieses Protestes die geeigneten Schritte eingeleitet.

Die Einrichtungen, welche in meinem Geschäfte bei Aufbewahrung und Versendung von Chemikalien getroffen sind, dürfen im Uebrigen meinen geehrten Geschäftsfreunden die vollständige Ueberzeugung geben, dass Vermischungen und Verwechselungen namentlich solcher stark wirkender Stoffe bei mir nicht vorkommen können. Und gegenüber den zahlreichen Versendungen, welche Jahr aus Jahr ein von mir effectuirt werden, kann ich mit Befriedigung constatiren, dass noch Niemand durch eine vorgekommene Unregelmässigkeit oder Nachlässigkeit geschädigt worden ist. Denn bei zwei Fällen — beide ereigneten sich in Russland — wobei ich in Mitleidenschaft gezogen wurde und deren sich wie diesmal gleichfalls die Oeffentlichkeit bemächtigt hatte, ist positiv nachgewiesen worden, dass die Reclamationen, soweit sie gegen mich gerichtet, vollständig und in jeder Beziehung ungegründet waren.

Ich darf mich der Hoffnung hingeben, dass meine geehrten Geschäftsfreunde an der Hand des vorstehend Gesagten auch die über die Berner Vorfälle verbreiteten Mittheilungen zu würdigen wissen und mir ihr schätz-

bares Vertrauen erhalten werden. Es wird auch ferner mein Bestreben sein, demselben durch die minutiöseste Sorgfalt zu entsprechen. Ich wollte jedoch nicht unterlassen, Ihnen von diesen Verhältnissen Kenntniss zu geben und darf Sie bitten, eintretenden irrigen Vorstellungen entgegen treten zu wollen.

Darmstadt, Ende April 1872.

*E. Merck.**)

II. Verkauf eines Herbarium der mitteleuropäischen Flora.

Ueber 5000 Arten in 76 Mappen in einem Glasschranke; wissenschaftlich bestimmt, bezeichnet und geordnet nach De Cand. Ausser den selbst gesammelten Pflanzen mit meist mehren Doubletten, enthält dasselbe mehre Centurien von F. W. Schulz, Reichenbach, Baron v. Leitner, Petter (Dalmatien), Belege von Bük, Sadler, Wolf, von Janke, Tommasini, Hugovini, Schleicher, Bonvie etc.

Das Ganze ist zu übernehmen für 160 Thaler.

Dr, *M. J. Löhr* in Köln a/Rhein.

---

*) Nr. 46 der Pharmaceutischen Zeitung, Bunzlau, den 8. Juni 1872, berichtet aus Carlsruhe in Baden, dass aus einer der dortigen Apotheken anstatt Chinin. muriatic. Morph. muriatic. abgegeben wurde, in Folge dessen der Empfänger dieses Pulvers, ein junger Mann von 18 Jahren, gestorben sei.

Jena, den 9. Juni 1872. *H. L.*

Halle, Buchdruckerei des Waisenhauses.

